

223. Welkstoffe und Antibiotika

33. Mitteilung [1]¹⁾

Selektive Spaltung der Äther chelierter Phenole und Synthese von Javanicin

von E. Hardegger, E. Widmer, K. Steiner und A. Pfiffner

(4. IX. 64)

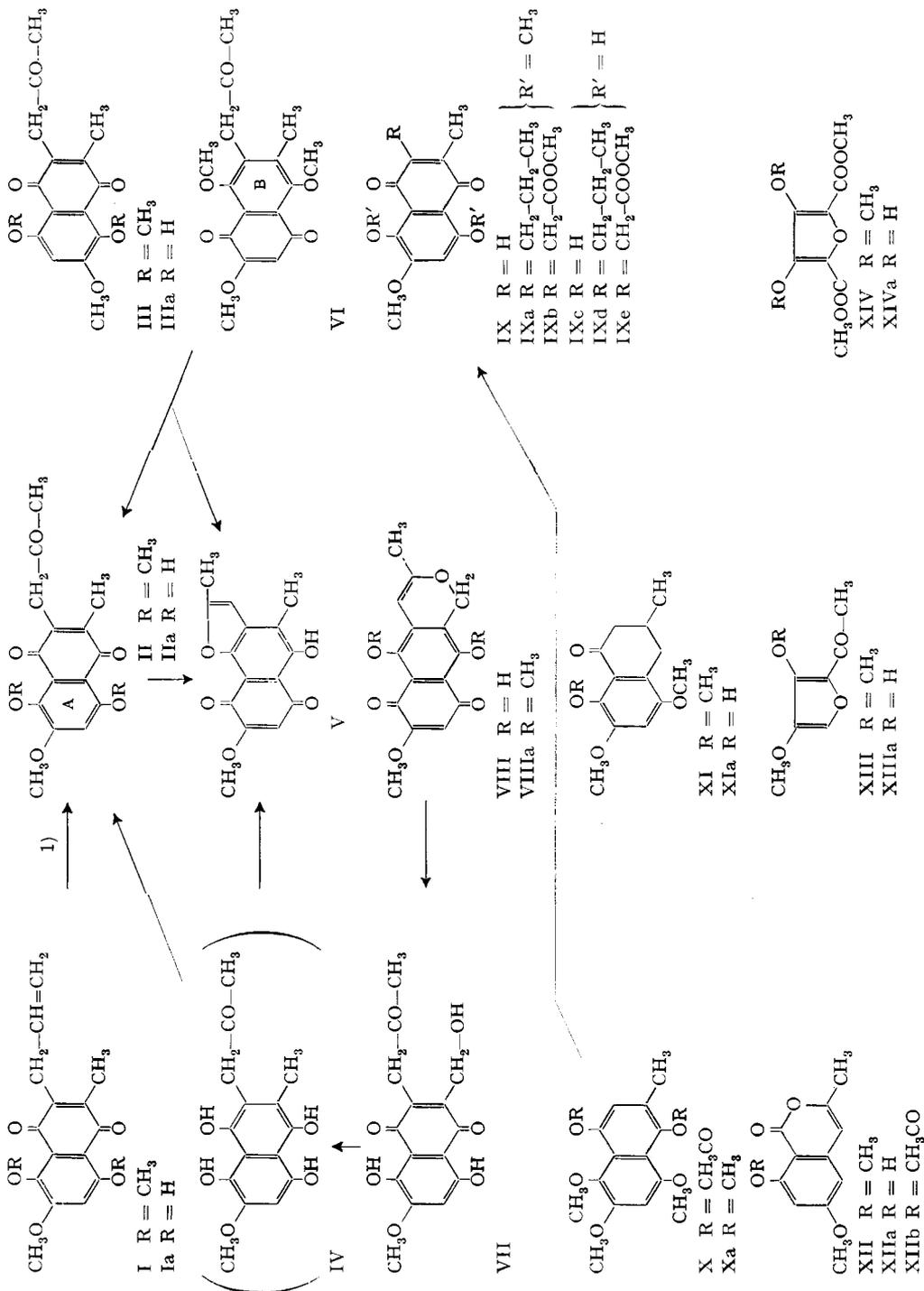
Wir beschrieben soeben [1] die Herstellung von 2-Allyl-3-methyl-5,7,8-trimethoxy-1,4-naphtochinon (I) und dessen Umwandlung in 2-Acetyl-3-methyl-5,7,8-trimethoxy-1,4-naphtochinon (II). Da das synthetische Acetylchinon II in UV., IR. und NMR. von dem aus natürlichem Javanicin – für das die Konstitution IIa bzw. IIIa zur Diskussion stand – zugänglichen Javanicin-A-dimethyläther II bzw. III nicht zu unterscheiden war, die beiden Produkte denselben Smp. aufwiesen und in der Mischprobe keine Smp.-Depression gaben, wurden sie als identisch und beweisend für die Lage der Methoxygruppe des Javanicins und Fusarubins angesehen, die somit gemäss IIa bzw. VII zu formulieren waren. Vergleicht man die beiden vorher für Javanicin-A-dimethyläther in Frage stehenden Strukturformeln II und III, die sich spektroskopisch kaum voneinander unterscheiden dürften, so ist die postulierte Korrelation [1] zwischen dem synthetischen Präparat II und den Naturstoffen Javanicin und Fusarubin wenig überzeugend, da weder der gleiche Smp. noch das Ausbleiben der Smp.-Depression die Identität des aus I mit dem aus Javanicin (IIa bzw. IIIa) hergestellten Trimethyläther hinreichend beweisen. Diese nachträglich aufgetretenen Zweifel an der Zuverlässigkeit unseres Konstitutionsbeweises für Javanicin und Fusarubin werden in vorliegender Arbeit behoben mit der Herstellung von synthetischem Javanicin (IIa) und Anhydrojavanicin (V) [2] aus dem Trimethyläther II und deren Vergleich mit den entsprechenden Präparaten natürlicher Herkunft.

Die Umwandlung des 2-Acetyl-3-methyl-5,7,8-trimethoxy-1,4-naphtochinons (II) in das 2-Acetyl-3-methyl-7-methoxy-naphtazarin (Javanicin) (IIa) erforderte die selektive Spaltung der *p*-ständigen Methoxyle und bereitete erhebliche Schwierigkeiten.

Während sich aus 3-Methyl-5,7,8-trimethoxy-1,4-naphtochinon (IXa) [3] und aus 2-Propyl-3-methyl-5,7,8-trimethoxy-1,4-naphtochinon (IXa)²⁾ mit HCl-Eisessig leicht 2-Methoxy-6-methyl-naphtazarin (IXc) und 2-Propyl-3-methyl-7-methoxy-naphtazarin (IXd) gewinnen liessen, wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen der 2-Acetyltrimethyläther II überhaupt nicht angegriffen, obwohl sich die Verbindungen IXa und II nur in der Seitenkette am C-2 scheinbar unbedeutend voneinander unterscheiden. Auch gegenüber siedendem Jodwasserstoff-Eisessig war der Acetyläther II sehr resistent und selbst nach mehrstündigem Kochen konnte neben undefinierten Harzen noch unverändertes Ausgangsprodukt II

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 2037.

²⁾ Die Herstellung dieser Verbindung wird später beschrieben.



zurückgewonnen werden. Da das Javanicin IIa und noch viel leichter das Dihydrojavanicin (Javanicinhydrochinon) IV bei der Einwirkung von Mineralsäure irreversibel Anhydrojavanicin V geben³⁾, wäre durch saure Hydrolyse der *p*-Methoxyle aus dem Acetyläther II ohnehin bestenfalls nur das Anhydroderivat V, aber kein Javanicin IIa zu erwarten.

Die Schwierigkeiten der selektiven Ätherspaltung konnten schliesslich überwunden werden unter Ausnützung der Chelatisierung der Naphtazarine bzw. der *o*- und *peri*-carbonylierten Phenole und der damit verbundenen Tendenz zur Bildung stabiler Metallkomplexe. Der Energiegewinn bei der Umwandlung chelierender Phenole in die Aluminiumkomplexe ist offenbar die treibende Kraft zur Spaltung der entsprechenden Phenoläther, welche durchwegs mit wasserfreiem Aluminiumchlorid unter sehr milden Reaktionsbedingungen erfolgte. Die Reaktion der Äther mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol führte innert kurzer Zeit, meist schon bei Zimmertemperatur, zu Aluminiumkomplexen, die auf Grund ihrer Löslichkeit in Wasser bzw. Salzsäure leicht vom Nitrobenzol abgetrennt und je nach deren Stabilität durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Wasser in die chelierten Phenole zerlegt wurden. Die Erfahrungen zeigten, dass alle bisher untersuchten Methyläther von Phenolen mit *o*- oder *peri*-ständiger Carbonylgruppe, auch wenn diese als Carboxyl vorliegt, der Spaltung zugänglich sind. Es erscheint bemerkenswert, dass unsere neue Methode zur selektiven Spaltung der erwähnten Äther auch auf relativ säureempfindliche Verbindungen anwendbar ist, sofern diese in Wasser unlöslich sind. Unsere Methode unterscheidet sich bezüglich Selektivität und Reaktionsbedingungen grundsätzlich von allen früher beschriebenen Ätherspaltungen mittels Aluminiumhalogeniden [4]. Es ist besonders überraschend, dass PFEIFFER & LOEWE [5] im Gegensatz zu unseren Ergebnissen fanden, dass bei Spaltungen von Methoxyphenylketonen mit Aluminiumbromid in Benzol der Reaktionsablauf von der Ketogruppe nicht wesentlich beeinflusst wird, gleichgültig ob sich das Carbonyl in *o*-, *m*-, oder *p*-Stellung zum Methoxyl befindet.

Die Anwendung der selektiven Ätherspaltung auf synthetisches 2-Acetyl-3-methyl-5,7,8-trimethoxy-1,4-naphtochinon (II) gab viel 2-Acetyl-3-methyl-7-methoxy-naphtazarin (IIa), welches sich nach Smp. und Mischprobe mit Javanicin identisch erwies, sowie wenig Anhydrojavanicin V, das mit Vergleichspräparaten, die aus natürlichem Javanicin⁴⁾ und aus Anhydrofusarubin (VIII) [2] [6] hergestellt waren, ebenfalls identisch war. Mit der Synthese des Javanicins IIa und seines Anhydroderivats V ist die Konstitution dieser Verbindungen sowie jene des Fusarubins VII in Bestätigung unserer früheren Angaben [1] endgültig gesichert. Es scheint von Interesse hier zu erwähnen, dass aus 1 kg Vanillin nach den nicht besonders ausgearbeiteten Vorschriften [1] [3] [7] über 15–18 Zwischenprodukte mühelos ca. 18 g (1%) Javanicin IIa hergestellt werden können, was pro Reaktionsstufe einer durchschnittlichen Ausbeute von über 85% entspricht.

Ebenso wie aus dem Acetylchinon II konnte Javanicin IIa neben wenig Anhydrojavanicin V auch durch selektive Spaltung des 1,4,7-Trimethoxy-2-acetyl-3-methyl-5,8-naphtochinons (Javanicin-B-dimethyläther) (VI) [1] gewonnen werden

³⁾ Das Cyclisierungsprodukt von IV wird bei der Aufarbeitung von Luftsauerstoff zu Anhydrojavanicin V oxidiert.

⁴⁾ Aus Kulturen von *Fusarium Martii*.

In beiden Fällen scheint Anhydrojavanicin V erst bei der Zersetzung der wasserlöslichen Aluminiumkomplexe zu entstehen, was mit der Beobachtung übereinstimmt, dass bei der Hydrolyse der Komplexe mit steigender Temperatur die Menge des Anhydrojavanicins V zunimmt und jene des Javanicins IIa abfällt.

In analoger Weise führte die selektive Ätherspaltung von Anhydrofusarubindimethyläther (VIIIa) zu Fusarubin (VII) und wenig Anhydrofusarubin (VIII), vom Allyltrimethyläther I [1] zum Allylnaphtazarin Ia und vom 3-Methyl-5,7,8-trimethoxy-1,4-naphtochinon (IX) [3] zu dem schon mit HCl-Eisessig aus IX erhaltenen 2-Methoxy-6-methylnaphtazarin (IXc). Überraschenderweise wurden auch 1,4-Diacetoxy-3-methyl-5,7,8-trimethoxynaphtalin (X) [3] und 3-Methyl-1,4,5,7,8-pentamethoxynaphtalin [3] (Xa) von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol, wenn auch bedeutend langsamer, als das 1,4-Chinon IX, in Gegenwart von Luftsauerstoff in das 2-Methoxy-6-methylnaphtazarin (IXc) umgewandelt.

Ferner ist bemerkenswert, dass bei der selektiven Ätherspaltung vom 2-Carbomethoxymethyl-3-methyl-5,7,8-trimethoxy-1,4-naphtochinon (IXb) zum Naphtazarin IXc die Estergruppe intakt bleibt, dass im 3-Methyl-5,7,8-trimethoxytetralon (XI) [3] wie im 6,8-Dimethoxy-3-methylisocumarin (XII) [8] und im α -Acetyl- β,β' -dimethoxy-furan (XIII)²⁾ erwartungsgemäss nur die dem Carbonyl benachbarte Methoxylgruppe gespalten wurde, während aus β,β' -Dimethoxybrenzschleimsäureester (XIV) das Dihydroxyfuran XIVa [9] erhalten wurde.

Die Konstitution sämtlicher, in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen ist teils durch Vergleichspräparate anderer Herkunft, teils spektroskopisch gesichert.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt 2844) und der Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil⁵⁾

2-Allyl-3-methyl-7-methoxynaphtazarin (Ia) aus I. 15 mg 2-Allyl-3-methyl-5,7,8-trimethoxy-1,4-naphtochinon (I) [3] wurden in 10 ml Nitrobenzol gelöst und unter Rühren mit der Lösung von 1 g Aluminiumchlorid in 10 ml Nitrobenzol versetzt. Der Ansatz färbte sich sofort violett. Nach 2 Std. Rühren wurden 100 g Eis und 10 ml konz. Salzsäure zugegeben, wobei der Aluminiumkomplex mit karminroter Farbe in die wässrige Phase ging. Die vom Nitrobenzol abgetrennte und mit Äther gewaschene wässrige Lösung wurde zur Zersetzung des Aluminiumkomplexes mit 20 ml konz. Salzsäure 2 Std. auf 50° erwärmt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert. Aus Methanol 10,5 mg (77%) rote Nadeln mit Smp. 166–167°.

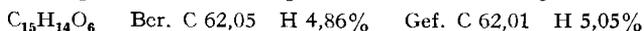
$C_{15}H_{14}O_5$ Ber. C 65,69 H 5,15% Gef. C 65,81 H 5,33%

Javanicin (IIa) und Anhydrojavanicin (V) aus II. 55 mg 2-Acetonyl-3-methyl-5,7,8-trimethoxy-1,4-naphtochinon (II) [1] in 25 ml Nitrobenzol gaben mit 3 g $AlCl_3$ in 25 ml Nitrobenzol sofort eine dunkelrote Lösung, die nach 3 Std. Rühren mit 100 ml eiskalter 4N HCl versetzt wurde. Die vom Aluminiumkomplex karminrot gefärbte wässrige Phase wurde vom Nitrobenzol abgetrennt, mit Äther gewaschen, nach Zugabe von 25 ml konz. Salzsäure 15 Min. auf 60° erwärmt und bei 20° noch 2 Std. gerührt, wobei die Farbe von karmin nach rot wechselte. Die Reaktionsprodukte wurden in Äther aufgenommen und mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen. Nach dem Ausschütteln des Javanicins mit 0,1N NaOH blieben im Äther 4 mg (8,5%) Anhydrojavanicin (V). Aus Alkohol-Methylenchlorid hellrote filzige Nadeln mit Smp. 245°, ohne Depression mit authentischem Anhydrojavanicin.

$C_{15}H_{12}O_5$ Ber. C 66,17 H 4,44% Gef. C 66,14 H 4,55%

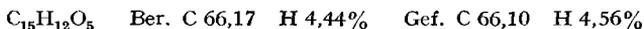
⁵⁾ Die Smp. und Sdp. sind nicht korrigiert.

Ansäuern des NaOH-Auszugs gab 26,8 mg (53,5%) Javanicin (IIa). Aus Alkohol-Methylenchlorid rote Nadeln, Smp. 206–207°, ohne Depression mit natürlichem Javanicin⁴).

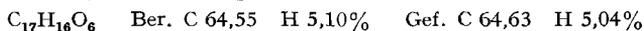


Aus VI. Die gelbe Lösung von 90 mg 1,4,7-Trimethoxy-2-acetonyl-3-methyl-5,8-naphtochinon (VI) [1] in 25 ml Nitrobenzol wurde bei Zugabe von 5 g AlCl_3 in 25 ml Nitrobenzol sofort dunkelrot. Aufarbeitung wie vorstehend gab 25 mg (30,3%) Javanicin (IIa) und 5 mg (6,4%) Anhydrojavanicin (V).

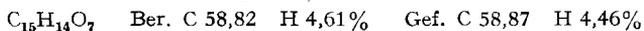
Anhydrojavanicin (V) aus Fusarubin (VII). Die auf 90–95° erwärmte Lösung von 4,8 g Glucose in 60 ml Wasser wurde unter Stickstoffpülung und Rühren auf einmal mit der Lösung von 240 mg Fusarubin⁴) in 120 ml 2N NaOH und 60 ml Wasser versetzt. Im Verlauf von 2 Min. erfolgte die Umsetzung des Fusarubins (VII) zu Dihydrojavanicin (Javanicinhydrochinon) (IV), was am Farbumschlag von dunkelviolett nach hellgelblich-braun zu erkennen ist⁶). Nach 15 Min. wurde die Mischung bei 70° mit 100 ml 5N Schwefelsäure versetzt und nach weiteren 5 Min. erkalten gelassen. Die in Essigester löslichen Anteile wurden in Benzol aufgenommen und an Kieselgel (MERCK, Korngrösse 0,08 mm) chromatographiert. Benzol-Chloroform 3:1 eluierten 170 mg (79,5%) papierchromatographisch reines Anhydrojavanicin (V). Aus Alkohol-Methylenchlorid; Smp. 245°.



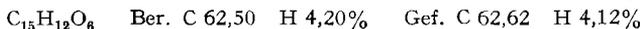
Anhydrofusarubin-1,4-dimethyläther (VIIIa) aus VIII. 2 g Anhydrofusarubin (VIII)⁴), Smp. 193–201°, 400 ml Aceton, 50 g fein pulverisierte Pottasche und 66,5 g Dimethylsulfat wurden unter Stickstoff 6 Std. gerührt und unter Rückfluss gekocht. Der Ansatz wurde filtriert, eingedampft, in Äther aufgenommen, mit 1N NaOH gewaschen und wieder eingedampft. Überschüssiges Dimethylsulfat wurde im Hochvakuum bei 100° entfernt. Der Rückstand wurde an Aluminiumoxid (Akt. II) chromatographiert. Benzol-Methylenchlorid 1:1 eluierte 830 mg (38%) orangerote Kristalle; aus Alkohol-Methylenchlorid Smp. 193°.



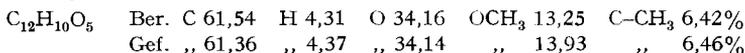
Fusarubin (VII) und Anhydrofusarubin (VIII) aus VIIIa. Aus 150 mg Anhydrofusarubin-1,4-dimethyläther (VIIIa) analog der Herstellung von IIa und V aus II. Die in Äther aufgenommenen Produkte wurden mit ges. KHCO_3 -Lösung und verd. NaOH ausgeschüttelt. Der KHCO_3 -Auszug enthielt 9 mg Verunreinigungen. Aus der Natronlauge wurden 83 mg eines Gemisches von Fusarubin (VII) und wenig Anhydrofusarubin (VIII) isoliert. Chromatographie an Silicagel mit Benzol-Chloroform und Elution der einzelnen Zonen mit Chloroform gab 71 mg (48%) Fusarubin (VII) (aus Alkohol-Methylenchlorid Smp. 195–197° (Zers.))



und 12 mg (8,6%) Anhydrofusarubin (VIII) (aus Alkohol-Methylenchlorid, Smp. 193–201°).



2-Methoxy-6-methyl-naphtazarin (IXc) aus IX. – A. Die Lösung von 1,3 g 3-Methyl-5,7,8-trimethoxy-1,4-naphtochinon (IX) [3] in 10 ml Eisessig wurde bei 0° mit HCl-Gas gesättigt, über Nacht bei 20° gehalten und auf Eis gegossen. Der rotbraune krist. Filterrückstand wurde in Äthanol mit wenig Aktivkohle behandelt. Aus Äthanol 650 mg (55%) rote Krist., Smp. 223–225°.



B. 1 g 1,4-Diacetoxy-3-methyl-5,7,8-trimethoxy-naphtalin (X) [3] oder 1,4,5,7,8-Pentamethoxy-3-methyl-naphtalin (Xa) [3], 5 ml Nitrobenzol und 500 mg AlCl_3 wurden unter Feuchtigkeitsausschluss 48 Std. bei 20° gehalten, wobei sich die Mischung violett färbte. Sie wurde auf 50 g Eis gegossen, mit 100 ml 20-proz. Salzsäure 1 Std. auf 90° erhitzt und mit Äther ausgeschüttelt. Dem Äther wurde das Naphtazarin IXc mit 2N NaOH entzogen. Aus Aceton ca. 200 mg (29%) dunkelrote Krist., Smp. 223–225°; ohne Depression mit vorstehendem Präparat.

2-Propyl-3-methyl-7-methoxy-naphtazarin (IXd) aus IXa. 128 mg (0,4 mMol) 2-Propyl-3-methyl-5,7,8-trimethoxy-1,4-naphtochinon (IXa)²) wurden in 20 ml Eisessig gelöst. Nach Zugabe

⁶) Nach RUELUS & GAUHE [6] wird zur Herstellung von Javanicin der Ansatz jetzt mit Luft oxidiert und anschliessend angesäuert.

von 3 ml Methanol und 1 ml Wasser wurde 30 Min. HCl-Gas durch die Mischung geleitet, mit 200 ml Eiswasser verdünnt und mit Äther-Chloroform 4:1 ausgeschüttelt. Die Extrakte wurden mit 2N KHCO_3 und ges. Kochsalzlösung gewaschen. Aus Äthanol 80 mg (69%) rote Nadeln; Smp. 152–153°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$ Ber. C 56,21 H 5,88 OCH_3 11,23% Gef. C 56,27 H 5,91 OCH_3 11,20%

2-Carbomethoxymethyl-3-methyl-7-methoxy-naphtazarin (IXe) aus IXb. 100 mg 2-Carbomethoxymethyl-3-methyl-5,7,8-trimethoxy-1,4-naphtochinon (IXb) [3], 1 g AlCl_3 und 10 ml Nitrobenzol wurden nach 2 Std. Rühren mit 50 g Eis und 20 ml konz. Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung wurde mit 20 ml konz. Salzsäure 2 Std. auf 40–50° erwärmt, wobei das Naphtazarin IXe auskristallisierte. Es wurde abfiltriert; aus Methanol 75 mg (81%) rote Kristalle; Smp. 170–171°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_7$ Ber. C 58,82 H 4,57% Gef. C 58,63 H 4,61%

3-Methyl-5,7-dimethoxy-8-hydroxy-1-tetralon (XIa) aus XI. 500 mg 3-Methyl-5,7,8-trimethoxy-1-tetralon (XI) [7], 5 g AlCl_3 und 50 ml Nitrobenzol wurden $4\frac{1}{2}$ Std. bei 20° gerührt. Nach Zugabe von wenig Eis, 5 ml konz. Salzsäure und Äther wurde der gelbe Aluminiumkomplex mit Wasser ausgeschüttelt. Die mit Äther gewaschene wässrige Lösung wurde mit 50 ml konz. Salzsäure kurz auf 70° erwärmt und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit 2N NaOH und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus Methanol-Methylenchlorid 72 mg (15,3%)⁷⁾ Kristalle mit Smp. 81–82°. Ohne Depression mit der früher beschriebenen Verbindung [7].

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ Ber. C 66,08 H 6,83 OCH_3 26,28% Gef. C 66,06 H 6,75 OCH_3 25,71%

3-Methyl-6-methoxy-8-hydroxy-isocumarin (XIIa) aus XII⁸⁾. 400 mg 3-Methyl-6,8-dimethoxyisocumarin (XII) [8], 1,2 g AlCl_3 und 20 ml Nitrobenzol wurden 6 Std. bei 50–60° gerührt, auf Eis gegossen und nach Zugabe von wenig konz. Salzsäure mit Äther ausgeschüttelt. Das Phenol XIIa wurde dem Äther mit kalter 2N NaOH entzogen. Aus Äther-Hexan und aus Benzol 302 mg (81%) orange Kristalle; Smp. 127–128°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$ Ber. C 64,07 H 4,89% Gef. C 64,01 H 5,02%

Acetylderivat (XIIb) aus XIIa⁸⁾. Mit Acetanhydrid in Pyridin, 2 Std. bei 20°. Aus Benzol-Cyclohexan; Smp. 164–165°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$ Ber. C 62,90 H 4,87% Gef. C 62,88 H 4,91%

2-Acetyl-3-hydroxy-4-methoxyfuran (XIIIa) aus XIII⁹⁾. Die Lösung von 400 mg 2-Acetyl-3,4-dimethoxyfuran (XIII)²⁾ (Smp. 48°) in 20 ml Nitrobenzol wurde nach Zugabe von 5 g AlCl_3 in 50 ml Nitrobenzol 2 Std. gerührt, bei 0° mit 200 ml 4N Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung wurde das Hydroxymethoxy-Derivat XIIIa mit 2N NaOH entzogen. Aus CCl_4 -Hexan 240 mg (66%) Kristalle mit Smp. 80–83°. Nach Sublimation im Hochvakuum bei 50° Smp. 68–70°; 2 Tage gealtertes Sublimat Smp. 80–83°.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ Ber. C 53,84 H 5,16 OCH_3 19,87 H_{akt} 0,65%
Gef. „ 53,73 „ 5,16 „ 19,94 „ 0,63%

3,4-Dihydroxybrenzscheimsäure (XIVa) aus XIV¹⁰⁾. 500 mg 3,4-Dimethoxybrenzscheimsäure (XIV) [9], 8 g AlCl_3 und 60 ml Nitrobenzol wurden 4 Std. bei 35–40° gerührt und nach Zersetzung mit verd. Salzsäure mit Essigester ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung wurde mit 50 ml konz. Salzsäure 1 Std. bei 80° gerührt und mit Essigester ausgeschüttelt. Der Dihydroxyester XIVa wurde dem Essigester mit kalter verd. Natronlauge entzogen. Aus Alkohol-Wasser (1:1) 404 mg (97%) Nadeln; Smp. ab 200° (Zers.). Ohne Depression mit authentischer 3,4-Dihydroxybrenzscheimsäure (hergestellt nach [10]).

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

⁷⁾ Die schlechte Ausbeute ist auf die geringe Stabilität des Aluminiumkomplexes zurückzuführen.

⁸⁾ Bearbeitet von W. RIEDER.

⁹⁾ Bearbeitet von P. MÜLLER.

¹⁰⁾ Bearbeitet von H. P. KNOPFEL.

ZUSAMMENFASSUNG

Es gelang unter sehr milden Reaktionsbedingungen Phenoläther, welche ein *ortho*- bzw. *peri*-ständiges Carbonyl enthalten, mittels Aluminiumchlorid in Nitrobenzol in wasserlösliche Aluminiumkomplexe umzuwandeln, deren Zersetzung mit Wasser oder Säure zu den freien Phenolen führte. Die Methode erlaubte u. a. die Herstellung von Javanicin und Anhydrojavanicin aus synthetischem Javanicin-A-dimethyläther, womit die Konstitution der Naturstoffe Javanicin und Fusarubin bezüglich der Lage der Methoxylgruppe endgültig gesichert erscheint.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 32. Mitt.: E. HARDEGGER, K. STEINER, E. WIDMER & A. PFIFFNER, *Helv.* **47**, 2027 (1964).
- [2] H. R. V. ARNSTEIN & A. H. COOK, *J. chem. Soc.* **1947**, 1021.
- [3] E. HARDEGGER, K. STEINER, E. WIDMER & TH. SCHMIDT, *Helv.* **47**, 2017 (1964).
- [4] Vgl. z. B. C. HARTMANN & L. GATTERMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 3531 (1892); P. PFEIFFER & E. HAACK, *Liebigs Ann. Chem.* **460**, 156 (1928).
- [5] P. PFEIFFER & W. LOEWE, *J. prakt. Chem.* **147**, 293 (1937).
- [6] Vgl. dazu H. W. RUELIUS & A. GAUHE, *Liebigs Ann. Chem.* **569**, 38 (1950).
- [7] E. HARDEGGER, K. STEINER, E. WIDMER, H. CORRODI, TH. SCHMIDT, H. P. KNÖPFEL, W. RIEDER, H. J. MEYER, F. KUGLER & H. GEMPELER, *Helv.* **47**, 1996 (1964).
- [8] H. RAISTRICK & A. E. OXFORD, *Biochem. J.* **27**, 645, 652 (1933); H. NOGAMI, *J. pharm. Soc. Japan* **61**, 24 (deutsch) und 56 (englisch) (1941); *Chem. Zbl.* (1941) II 1276 und *Chem. Abstr.* **35**, 4764 (1941).
- [9] W. H. HOEHN, *Jowa State Coll. J. Sci.* **11**, 66 (1936); *Chem. Abstr.* **31**, 1800 (1937).
- [10] O. HINSBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **45**, 2413 (1912).

224. Substitution électrophile aromatique. VI [1]¹). Détermination des constantes σ^+ pour les groupes $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$

par O. Buchman, M. Grosjean et J. Nasielski²)

(20 VIII 64)

L'étude des effets électroniques dans les composés organométalliques des éléments du groupe IV permet de penser que ces métaux peuvent être à l'origine de deux phénomènes opposés: un effet inductif donneur et un effet mésomère capteur. Les essais d'estimation expérimentale de ces deux effets ont donné et donnent encore lieu à de nombreuses controverses.

Si les auteurs s'accordent pour reconnaître le caractère électropositif des quatre métaux envisagés (Si, Ge, Sn, Pb), les valeurs d'électronégativité qu'ils proposent, et parfois même les séquences, sont assez variables [2–8]. La plupart des chercheurs admettent cependant une légère augmentation du caractère électropositif lorsqu'on descend dans ce groupe.

¹) Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 2040.

²) Associé du FONDS NATIONAL BELGE POUR LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.