

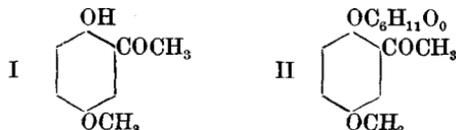
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Die Synthese des Gluco-chinacetophenon-monomethyläthers

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 23. Februar 1938)

Vor 2 Jahren haben Goris und Canal¹⁾ aus *Primula acaulis* ein neues Glucosid isoliert, das bei der Spaltung als Aglykon Chinacetophenon-monomethyläther (2-Oxy-5-methoxyacetophenon) (I) ergab. Vor kurzem teilte ich in diesem Journale eine zweckmäßige Darstellungsweise²⁾ dieses Oxyketons mit und beschäftigte mich seitdem mit der Synthese des Glucosides. Ich benutzte ein Verfahren, das ich vor längerer Zeit bei der Synthese des Piceins³⁾ verwendet habe. Zu diesem



Zwecke wurde Chinacetophenon-monomethyläther in alkalischer, acetonisch wäßriger Lösung mit α -Acetobromglucose kondensiert und lieferte so das Tetraacetyl-glucochinacetophenon-monomethyläther. Beim längeren Schütteln des Acetylderivates mit verd. Barytlauge bei gewöhnlicher Temperatur entstand in guter Ausbeute das Glucosid (II).

Experimenteller Teil

Tetraacetylgluco-chinacetophenon-monomethyläther

3 g Chinacetophenon-monomethyläther und 9 g Acetobromglucose wurden in 20 ccm reinem Aceton gelöst. Zu dieser

¹⁾ C. 1937, I, 359.

²⁾ J. prakt. Chem. [2] 149, 324 (1937).

³⁾ J. prakt. Chem. [2] 88, 764 (1913).

Lösung gibt man unter äußerer Kühlung bei $+5^{\circ}$ nach und nach eine Lösung von 0,9 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser unter Schütteln. Man fügt dann gleich 10 ccm Aceton hinzu und nach 5 Minuten nochmals 20 ccm. In 5 Minuten versetzt man mit 15 ccm Wasser in drei Portionen. Die Lösung blieb 5 Stunden lang vollkommen homogen. Dann wurde das Aceton i. V. bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt und das zurückbleibende ölige Produkt öfter mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Das Öl wurde in heißem Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und mit Wasser bis zur beginnenden Krystallisation versetzt. Ausbeute 0,5 g. Nach 1-tägigem Stehen wurde das Tetraacetylderivat abgesaugt und aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert. Das Tetraacetyl-gluco-chinacetophenon-monomethyläther krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei $159-160^{\circ}$ schmelzen.

3,985 mg Subst.: 8,045 mg CO_2 , 2,230 mg H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$ Ber. C 55,20 H 6,40 Gef. C 55,05 H 6,21

Gluco-chinacetophenon-monomethyläther

2 g feinst gepulvertes Tetraacetylglucosid wurden auf der Schüttelmaschine 18 Stunden lang mit 150 ccm 6%iger Barytlauge in Bewegung gehalten. Dann wurde von ganz wenig Ungelöstem abfiltriert und in die Lösung 2 Stunden lang zur Ausfällung des überschüssigen Baryts einem Kohlensäurestrom eingeleitet. Vom Bariumcarbonat wurde abfiltriert und die Lösung i. V. bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur auf ein kleines Volumen eingedampft. Die Lösung wurde in einer Porzellanschale in einem Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure vollkommen eintrocknen gelassen. Die zurückbleibende Masse wurde fein gepulvert und mit viel Essigsäureäthylester auf dem Wasserbade extrahiert. Die Lösung wurde konzentriert und schied hierbei das Glucosid aus. Ausbeute 0,8 g. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper aus Essigsäureäthylester nochmals umkrystallisiert.

4,790 mg Subst.: 9,620 mg CO_2 , 2,675 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$ Ber. C 54,87 H 6,09 Gef. C 54,73 H 6,24

Der Glucochinacetophenon-monomethyläther bildet farblose Nadeln, die bei $139-140^{\circ}$ schmelzen; er ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; in Äther fast unlöslich.