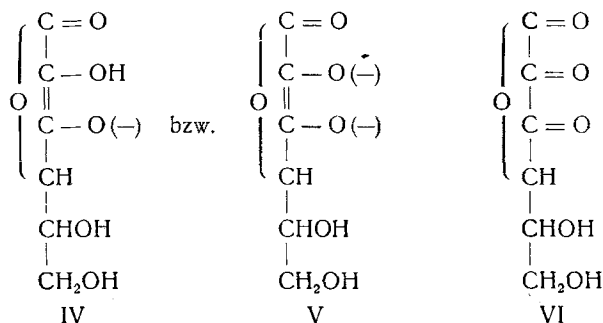


Die UV-Absorption der beiden Ionenformen von l-Ascorbinsäure läßt außerdem an Hand der seinerzeit von *Ghosh* und *Rhakshit*² durchgeführten Messungen des p_H -Wertes und der optischen Aktivität bezüglich der Konstitution der beiden Ionen den ungeöffneten Laktoring annehmen (IV u. V):



Über den Laktoring der Endkörper bei den Oxydationen 1. und 2. läßt sich keine nähere Aussage machen. In metaphosphorsaurer Lösung wandelt sich jedoch Ascorbinsäure praktisch quantitativ in die Triketoform um, deren biologische Wirksamkeit im Tierversuch erwiesen werden konnte. Dieses Ergebnis macht es sehr wahrscheinlich, daß die elektrochemisch in salzsaurer Lösung erhaltene Triketoform tatsächlich reversibel oxydierte l-Ascorbinsäure (Dehydroascorbinsäure) darstellt und dementsprechend nach VI zu formulieren ist.

Die Möglichkeit, Ascorbinsäure in salzsaurer Lösung elektrochemisch in eine absorptionsspektrographisch exakt definierbare, reversible Form überzuführen, erscheint vor allem als Grundlage für eine neuartige, bequeme und weitgehendst spezifische qualitative Erkennungs- sowie quantitative Bestimmungsmethode für l-Ascorbinsäure vielversprechend, die den bisher benützten Methoden sicherlich überlegen ist.

Die ausführliche Veröffentlichung unserer Untersuchungen wird demnächst erfolgen.

Resynthese des Visnagins und Synthese des Isovisnagins.

(Vorläufige Mitteilung).

Von **W. Gruber** und **F. E. Hoyos**.

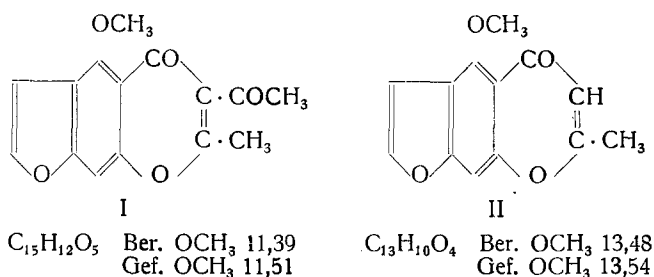
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 20. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1948.)

Die in der 1. Mitt. über natürliche Chromone¹ ausgeführte Methode der Resynthese des Kellins aus seinem Alkalisplaltprodukt, dem Kellinon,

¹ *E. Späth* u. *W. Gruber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 106 (1938).

wurde auf das analoge Spaltstück, das Visnaginon, übertragen, wobei das 3-Acetylvisnagin² entstand. Für die Abspaltung des Acetylrestes haben wir vorteilhafterweise 0,5 n Natriumäthylat in Alkohol verwendet, das bei Zimmertemperatur 12 Stunden auf I einwirkte. Nach dem Vertreiben des Äthylalkohols im Vakuum bei 30° Wasserbadtemperatur versetzten wir mit Wasser und ätherten aus; das bei der Reaktion mitentstandene laugelösliche Visnaginon haben wir der ätherischen Lösung mit 0,5%iger Kalilauge entzogen, den Äther verdampft und den Abdampfrückstand bei 0,005 Torr und 140–150° Luftbad destilliert. Nach dem Umlösen aus Äther unter Druck schmolz die Substanz bei 143–145° (Vak.-Röhrchen) und war mit natürlichem Visnagin ident. Mischprobe.



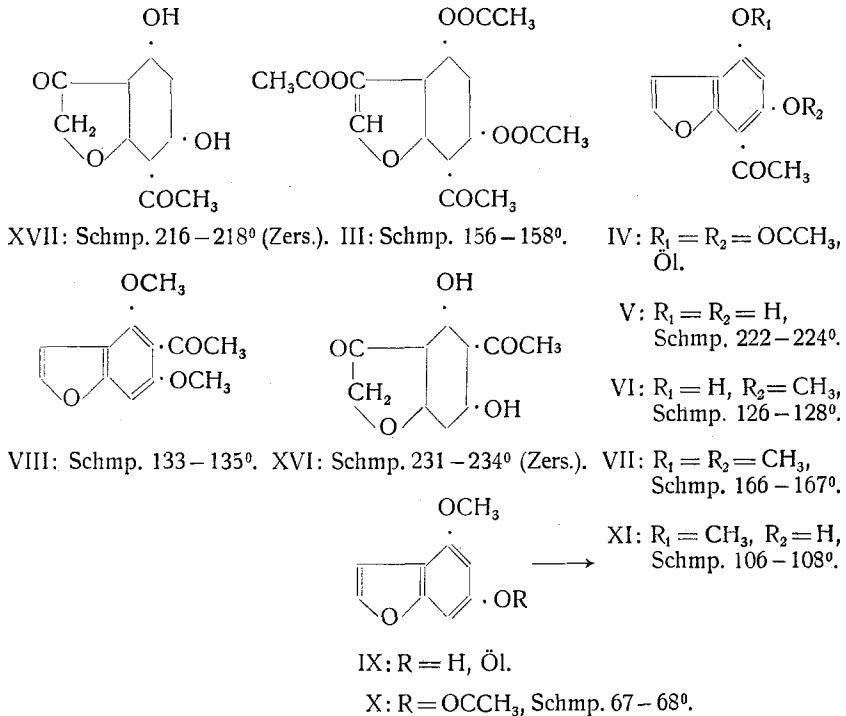
Aus 2,053 g I entstanden mit 0,18 g Na in 16 ccm Äthanol 0,313 g II, das sind 18% der Th.

Wir haben nun versucht, die Ausgangssubstanz für die Resynthese, das Visnaginon, synthetisch darzustellen und hielten dazu eines der Cumarone XVI oder XVII³, die bei der Einwirkung von Chloracetonitril auf Phloracetophenon entstehen, für das geeignete Material. Zur Überführung des Cumarans in das entsprechende Cumaron acetylierten wir mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Acetylchlorid, wobei 3 Acetylreste eintraten, wie die Acetylbestimmung zeigte. Unter vorerst hypothetischer Zugrundelegung der Formel XVII für das eine Isomere entsteht bei der Acetylierung die Verbindung III in ausgezeichneter Ausbeute. Dieses 3,4,6-Triacetoxy-7-acetylcumaron (III) nahm in Eisessig mit Pd-mohr die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf; bei der Destillation der Dihydroverbindung im Hochvakuum trat die Bildung des Furanringes unter Abspaltung von Essigsäure auf, so daß dabei 4,6-Diacetoxy-7-acetylcumaron (IV) entstand. Durch Verseifung mit alkoholischer Lauge in der Kälte konnten wir zum entsprechenden Diphenol V kommen, das mit Diazomethan in ätherischer Lösung in einen Monomethyläther überging. Durch energische Methylierung mit Jodmethyl, das wir auf das Natriumphenolat des Monomethyläthers einwirken ließen, erhielten wir in glatter Ausbeute den Dimethyläther VII, der sich als Isomeres mit dem Visnaginonmethyläther vergleichen ließ.

² E. Späth u. W. Gruber, ebenda 74, 1492 (1941).

³ W. Gruber u. Franziska Traub, Mh. Chem. 77, 414 (1947).

In der 2. Mitt. über natürliche Chromone² wurde die Konstitution des Visnagins durch Abbau sichergestellt, womit dem Visnaginonmethylläther nur die Formel VIII zukommen kann. Unser synthetisch gewonnener Dimethylläther ist nicht ident mit dem aus Visnagin gewonnenen und hat daher tatsächlich die Formel VI, das Ausgangs-Cumaranon also XVII. Leider konnten wir dieselbe Reaktionsfolge an XVI wegen Substanzmangels nicht durchführen³.



Wir versuchten deshalb auf einem 2. Weg zum Visnaginon zu kommen, der seinen Ausgang vom Phloroglucinmonomethylläther nimmt und mittels derselben Reaktionsfolge zum 4-Methoxy-6-oxycumaron (IX) geführt hat. Dieses Produkt lagerten wir in Form seines Acetylderivates (X) nach *Fries* um und erhielten dabei ein Produkt, das mit Visnaginon nicht ident war, aber durch Vergleich der Methylläther von XI und VII die angegebene Konstitution haben muß. Die Synthese des „Isovisnagins“ aus „Isovisnaginon“ (XI) konnten wir wegen Substanzmangel nicht mehr durchführen.

Alle hier beschriebenen Verbindungen und ihre (hier nicht genannten) funktionellen Derivate haben wir durch Analysen belegt, die in der Hauptarbeit veröffentlicht werden. Nur äußere Umstände zwingen uns zu dieser vorläufigen Mitteilung.