

Bei dieser Systemklasse (Tabellen 4 bis 6) ergibt die Reduktion auf gleiche T/T_s -Werte *keine lineare* Konzentrationsfunktion für η_M . —

Hiernach ermöglicht also das Viskositätsverhalten von Mischungen eine relativ scharfe und einfache Trennung der Systemklassen „ideal“ und „beschränkt-ideal“ im ganzen Bereich zwischen den Erstarrungs- und Siedetemperaturen. Sie steht in voller Übereinstimmung mit unserer früher¹ durchgeführten Unterscheidung auf Grund der Zustandsdiagramme, die aber oft nicht leicht und überdies nur für das Temperaturgebiet der Erstarrungskurven durchzuführen ist. Gegenüber der Prüfung des *Raoult'schen* Gesetzes — welche nicht einmal die beiden Systemklassen unterscheiden kann — ist sie ein erheblich schärferes und experimentell bequemerer Kriterium auf ideales Verhalten.

Über die Anwendung der reduzierten Temperatur T/T_s auf die Viskosität *nichtidealer* Mischungen werden wir demnächst berichten.

Synthese von Visnagin.

(Kurze Mitteilung.)

Von

W. Gruber und K. Horváth.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 26. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Dez. 1949.)

Neben dem als Hauptprodukt in den Samen von Ammi visnaga vorkommenden Khellin wurde vor einigen Jahren ein weiteres Furochromon isoliert, das den Namen Visnagin erhielt. Seine Konstitution haben *E. Späth* und *W. Gruber*¹ im Sinne von Formel I geklärt.

Während die Bedeutung von Khellin als Spasmolyticum schon lange bekannt ist, haben *Anrep* und Mitarbeiter² in neuester Zeit feststellen können, daß die vasodilatorische Wirkung von Visnagin der des Khellins gleichkommt. Schon allein im Hinblick auf diese Tatsache schien eine Synthese von Bedeutung. Vor einiger Zeit wurde gezeigt^{3, 4}, daß sich eine Partialsynthese aus dem Alkalispaltprodukt, dem Visnaginon XII, durchführen läßt, wodurch die Visnaginsynthese auf die des Visnaginons reduziert wird. Wir versuchten schon damals, Visnaginon zu synthetisieren und hielten eines der zwei Cumaranone, die aus Phloracetophenon nach *Hösch* entstehen, als dafür geeignet. Wie sich aber zeigte, hatte

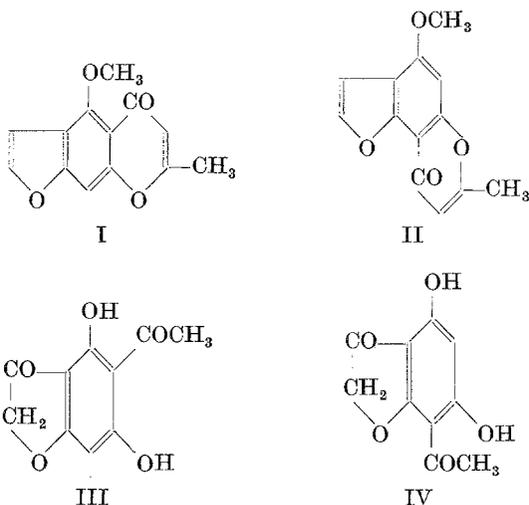
¹ *E. Späth* und *W. Gruber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1492 (1941).

² *G. V. Anrep*, *M. R. Kenawy*, *G. S. Barsum* und *A. R. Fahmy*, Gaz. Fac. Med. Cairo **14**, 2 (1947).

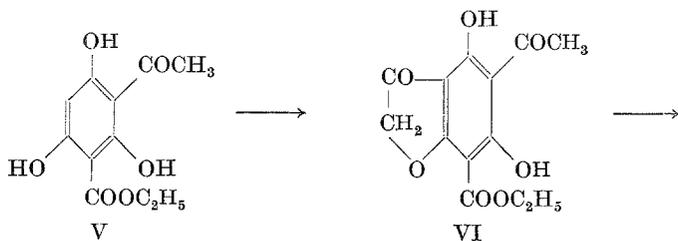
³ *W. Gruber* und *F. E. Hoyos*, Mh. Chem. **78**, 417 (1948).

⁴ *J. R. Clarke*, *G. Glaser* und *A. Robertson*, J. chem. Soc. London **1948**, 2260.

das als Hauptprodukt gebildete Cumaranon die Konstitution IV, was wir streng beweisen konnten⁵ und aus dem wir ein Isomeres des Visnagins, das Isovisnagin II, synthetisiert haben⁶.



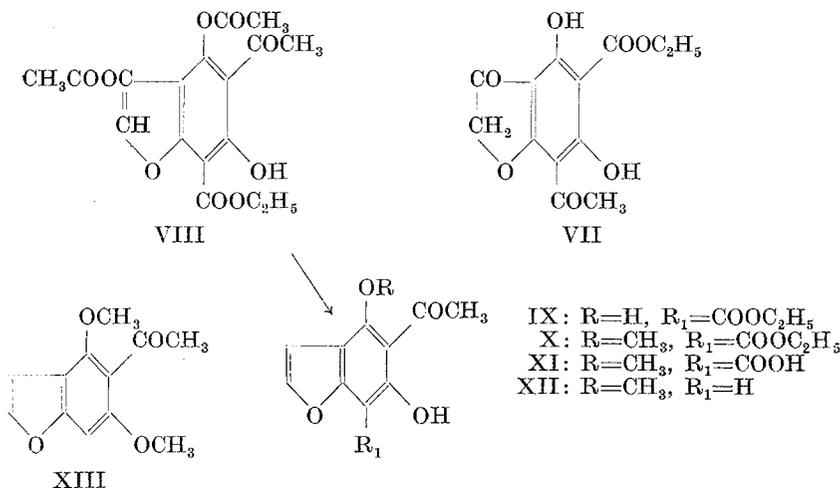
Für die Synthese von Visnagin mußte daher das zweite Isomere III das geeignete Ausgangsmaterial sein; aus Materialmangel ließ sich aber die Reaktionsfolge hier nicht durchführen. Schließlich schien uns der Phloracetophenoncarbonsäureester V ein geeignetes Ausgangsmaterial. Die gute Ausbeute der modifizierten Höschschen Reaktion am Phloroglucindicarbonsäureester⁷ ließ auch hier ein positives Ausfallen der Reaktion erwarten. Allerdings war der Ringschluß zum Cumaranon nach zwei Seiten hin möglich, so daß für diese beiden Isomeren die Formeln VI und VII in Betracht zu ziehen sind. Tatsächlich erhielten wir aber nur ein Reaktionsprodukt, für das sich eindeutig die Konstitution VI beweisen ließ. Die Synthese verläuft also auf dem im folgenden skizzierten Weg:



⁵ W. Gruber und F. E. Hoyos, Mh. Chem. 80, 303 (1949).

⁶ W. Gruber und K. Horváth, Mh. Chem. 80, 563 (1949).

⁷ W. Gruber und F. Traub, Mh. Chem. 77, 414 (1947).



Die *Höschsche* Reaktion mit Phloracetophenoncarbonsäureester V ergab nur ein Produkt vom Schmp. 193 bis 195° (C₁₃H₁₂O₇: Ber. OC₂H₅ 16,10. Gef. OC₂H₅ 16,25). Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid ergab ein Diacetylderivat VIII, Schmp. 156 bis 160° (C₁₇H₁₆O₉: Ber. OC₂H₅ 12,39. Gef. OC₂H₅ 12,23). Nach katalytischer Hydrierung der Enddoppelbindung und Destillation erhielten wir das Diphenol IX vom Schmp. 126 bis 128° (C₁₃H₁₂O₆: Ber. OC₂H₅ 17,07. Gef. OC₂H₅ 17,23), das mit Diazomethan als Hauptprodukt einen Monomethyläther X ergab. Schmp. 96 bis 98° (C₁₄H₁₄O₆: Ber. Alkoxy-O 11,51. Gef. Alkoxy-O 11,10). Verseifung zur Carbonsäure XI und Destillation ergab einen Monomethyläther XII vom Schmp. 108 bis 110°, der mit natürlichem Visnaginon vom Schmp. 109 bis 111° nach Analyse, Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisch war (C₁₁H₁₀O₄: Ber. OCH₃ 15,06. Gef. OCH₃ 15,13). Hiermit haben wir auch gleichzeitig die Konstitution des Reaktionsproduktes vom Phloracetophenoncarbonsäureester V zufolge Formel VI sichergestellt.

Ebenfalls auf diesem Wege haben wir den Visnaginonmethyläther XIII vom Schmp. 134 bis 137° dargestellt (C₁₂H₁₂O₄: Ber. OCH₃ 28,18. Gef. OCH₃ 27,83), der mit einem aus natürlichem Visnaginon gewonnenen Muster identisch war.