

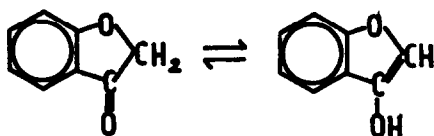
Zur Analytik einiger Hydroxycumaranone(3) ^x

G.Schenk, M.Huke und K.Görlitzer

Pharmazeutisches Institut der Freien Universität Berlin

(Received 25 February 1967)

Nach der Hoesch-Ketonsynthese bzw. durch Fries'sche Verschiebung stellten wir über 2-Hydroxy- α -Chlor-acetophenone einige Cumaranone(3) unterschiedlichen Hydroxylierungsmusters dar.



Cumaranon(3)

- (1): 6-Hydroxy-cumaranon(3)¹
- (2): 4,6-Dihydroxy-cumaranon(3)^{2,3}
- (3): 5,6-Dihydroxy-cumaranon(3)⁴
- (4): 6,7-Dihydroxy-cumaranon(3)^{5,6}

In Anlehnung an die Methode von Shriner und Grosser³ gelang es uns erstmals 2,4,5-Trihydroxy- α -chlor-acetophenon rein darzustellen:

Weiße, glänzende Kristalle (aus Wasser), Schmp. 139-140°

C₈H₇O₄Cl (202,6) Ber.: C 47,43 H 3,48 O 31,59

Gef.: 47,23 3,63 31,70

47,24 3,54 31,78

UV-Spektrum (95% Äthanol):

λ_{\max} : 282 nm (log ϵ : 3,52) λ_{\min} : 259 nm (log ϵ : 3,11)

IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1765 cm⁻¹

Zur Charakterisierung der Hydroxy-cumaranone(3) wurden UV-Absorptionsspektren, auch nach Zusatz von Komplexbildnern und Alkalien, aufgenommen.

Die Meßwerte sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

	MeOH abs.			+ 0,5% AlCl ₃			+ 0,5% NaOAc + 1% H ₃ BO ₃			+ NaOMe (0,002 m)			+ NaOAc gesättigt		
	λ max [nm]			Δ λ			Δ λ			Δ λ			Δ λ		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
(1)	233	271	316	-	--	--	--	--	--	+17	--	+19	+18	--	+19
(2)	--	282	310 ⁱ	-	+19	--	--	--	--	--	+27	--	--	+25	+15 ⁱ
(3)	236	273	348	+14	+52	+17	+9	+11	+7	+23	+35	+17	+29	+22	+2
(4)	239	293	325 ⁱ	+11	+22	--	+8	+19	--	+21	+38	--	+34	+2	--

Die untersuchten Hydroxycumaranone(3) erwiesen sich als rein.

Detektion erfolgte mit Ehrlich's Reagenz (HCl-saurer p-Dimethylaminobenzaldehyd-Lsg.).

Für dc-Trennungen eignet sich nach unseren Untersuchungen besonders Polyamid. (3) und (4) lassen sich jedoch nur schwer unterscheiden. Die Ergebnisse zeigt Tabelle II.

	Rf im System		
	I	II	III
(1)	0,62	0,67	0,69
(2)	0,28	0,43	0,18
(3)	0,42	0,55	0,29
(4)	0,42	0,57	0,31

I Chloroform: Methanol: Methyl-
äthylketon (12:2:1)

II Chloroform: Methanol: Methyl-
äthylketon (10:4:2)

III Chloroform: Aceton: DMFA
(75: 20:3)
(v/v)

Tabelle II

Auf Kieselgel (auch mit NaOAc gepuffert) konnten bei uns gute Trennungen nicht erreicht werden. Auf der Schicht zeigten sich Zersetzungserscheinungen.

DC auf Zellulose-Schichten ergab geringfügige Trennungen, jedoch konnten die durch Detektion gebildeten Aurone an Hand ihrer Fluoreszenzfarbe im UV-Licht deutlich unterschieden werden:

(1): gelb; (2): grün; (3): violett; (4): hellgelb.

^xDissertation K.Görlitzer in Vorbereitung

¹A. Sonn, Ber.dtsch.chem.Ges. 50, 1267 (1917)

²A. Sonn, Ber.dtsch.chem.Ges. 50, 1262 (1917)

³L. Shriner und F.Grosser, J.Am.chem.Soc. 64, 382 (1942)

⁴T.A.Geissman und J.B.Harborne, J.Am.chem.Soc. 78, 837 (1956)

⁵W. Feuerstein und K.Braß, Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 818 (1904)

⁶J.S.H. Davies und T.Deegan, J.chem.Soc. (London) 1950, 3204.