

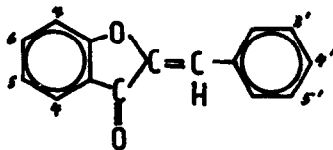
Polyhydroxyaurone mit vicinalen Hydroxylgruppen

G.Schenck, M. Huke und K.Görlitzer¹

Pharmazeutisches Institut der Freien Universität Berlin

(Received 25 February 1967)

Nach der Methode von Farkas und Pallos^{2,3,4} kondensierten wir Cumarone (3) unterschiedlichen Hydroxylierungsmusters mit Triacetyl-gallusaldehyd⁵ in Acetanhydrid. Die in guter Ausbeute rein isolierten Polyacetoxyaurone ergaben nach saurer Hydrolyse Polyhydroxyaurone mit vicinalen Hydroxylgruppen. Wir erhielten auf diese Weise drei in der Literatur bisher nicht beschriebene Aurone sowie das Bracteatin⁶.



2-Benzyliden-cumaranon(3) = Auron

6,3',4',5'-Tetrahydroxy-auron = (1)

Goldgelbe Nadeln (50% Methanol), Schmp. ab 310⁰ (Zers.)

UV-Spektrum (95% Äthanol):

λ_{\max} : 264, 307, 406 nm λ_{\min} : 244, 289, 317 nm

IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1690, $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$: 3250 - 3300 (breit) cm⁻¹

Analyse: Monohydrat

Tetraacetat:

Hellgelbe Nadeln (Methanol), Schmp. 213-216⁰ (Zers.)

UV-Spektrum (95% Äthanol):

λ_{\max} : 249, 320, 370 nm λ_{\min} : 235, 277, 346 nm

IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1710 cm⁻¹, $\tilde{\nu}_{\text{-OAc}}$: 1780

4,6,3',4',5'-Pentahydroxy-auron = Bracteatin⁶ = (2)

5.6.3',4',5'-Pentahydroxy-auron = (3)

Goldgelbe Nadeln (50% Methanol), Schmp. ab 360° (Zers.)

UV-Spektrum (95% Äthanol):

λ_{\max} : 267, 402 nm λ_{\min} : 243, 323 nm

IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1675, $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$: 3200-3400 (breit) cm^{-1}

Analyse: Monohydrat

Pentaacetat:

Gelblichweiße Nadeln (Methanol), Schmp. ab 235-255° (Zers.)

UV-Spektrum (95% Äthanol):

λ_{\max} : 255, 325, 375 nm λ_{\min} : 236, 285, 354 nm

IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1715 cm^{-1} , $\tilde{\nu}_{\text{OAc}}$: 1780

6,7,3',4',5'-Pentahydroxy-auron = (4)

Hellgelbe Nadelchen oder rote, derbe Kristalle (30-50% Methanol)

Schmp. ab 360° (Zers.)

UV-Spektrum (95% Äthanol):

λ_{\max} : 254, 419 nm λ_{\min} : 244, 296 nm

IR-Spektrum (KBr):

a) gelbe Nadeln: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1690, $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$: 3260-3340 (breit), 3520 cm^{-1}

Analyse: Monohydrat

b) rote Kristalle: $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1675 $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$: 3200-3400 (breit) cm^{-1}

Analyse: 1 Mol Kristall-Methanol

Pentaacetat:

Gelblichweiße, derbe Nadeln (Methanol),

Schmp. 214-217° (Zers.)

UV-Spektrum (95% Äthanol):

λ_{\max} : 251, 318, 372 nm λ_{\min} : 237, 277, 342 nm

IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1715 cm^{-1} , $\tilde{\nu}_{\text{OAc}}$: 1780

Zur Charakterisierung der Aurone wurden UV-Absorptionsspektren, auch nach Zusatz von Komplexbildnern und Alkalien, aufgenommen. Die Meßwerte sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

	MeOH abs.			+0,5% NaOAc + 1% H ₃ BO ₃			x + 0,5% AlCl ₃			+ NaOMe (0,002 m)
	λ Max [nm]			$\Delta \lambda$			$\Delta \lambda$			sehr instabil
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	Farbe der Lösung
(1)	264	307	406	+7	-3	+31	+ 8	<u>+0</u>	+18	tief rot
(2)	260	340 ⁱ	403	+8		+24	+36	+8	+96	tief rot
(3)	267	310 ⁱ	402	+5	+8	+25	+22	+117	+128	tief rot
(4)	254	365 ⁱ	419	+7	+20 ⁱ	+35	-	+30 ⁱ	+34	violett

i= Inflexion

x= sofort gemessen; (1), (3) und (4) zeigen eine kontinuierliche Änderung des Absorptionsspektrums.

Die untersuchten Aurone erwiesen sich als rein.

Für Trennungen der 4 Polyhydroxyaurone eignen sich nach unseren Untersuchungen besonders Polyamid oder Zellosegeschichten. Auf Kieselgel (auch mit NaOAc gepuffert) konnten nennenswerte Ergebnisse nicht erreicht werden.

Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle:

	Rf im System			
	I ⁺	II ⁺	III ⁺	IV
(1)	0,45	0,49	0,48	0,60
(2)	0,16	0,20	0,26	0,41
(3)	0,30	0,33	0,20	0,23
(4)	0,30	0,35	0,25	0,25
Adsorbens	Polyamid		Zellulose	

I⁺ Chloroform: Methanol: Aceton: DMFA (4:4:2:1) (v/v)

II⁺ Benzol: Methanol: Aceton: Ameisensäure (4:4:2:1) (v/v)

III n-Propanol: Eisessig: Wasser (1:1:1) (v/v)

IV Isopropanol: Aceton: Wasser (5:1:4) (v/v)

+2x chromatographiert

(1), (2) und (3) [(4)] lassen sich gut voneinander trennen, auf Polyamid wird der Trenneffekt durch Zweifachchromatographie besonders deutlich. Die Unterscheidung von (3) und (4) durch DC ist jedoch sehr diffizil.

¹ Dissertation K. Görlitzer in Vorbereitung

² L. Farkas, L. Fallos und Z. Paal, Chem.Ber. 92, 2847 (1959)

³ L. Farkas, L. Fallos und G. Hidasi, Chem.Ber. 94, 2221 (1961)

⁴ L. Farkas, L. Fallos und M. Nogradi, Chem.Ber. 98, 2103 (1965)

⁵ K. Freudenberg und H.H. Hübner, Chem.Ber. 85, 1188 (1952)

⁶ R. Hänsel und L. Langhammer, Arch.Pharmaz. 296, 619 (1963)