

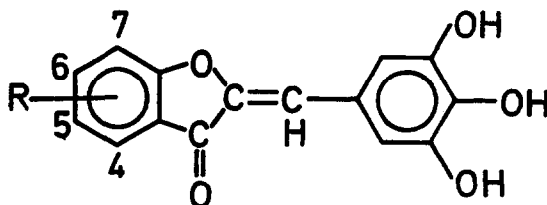
POLYHYDROXYAURONE MIT VICINALEN HYDROXYLGRUPPEN II¹

G.Schenck, M.Huke und K.Görlitzer²

Pharmazeutisches Institut der Freien Universität Berlin

(Received in Germany 30 January 1968; accepted for publication 4 February 1968)

Nach der Methode von Farkas und Pallos^{3,4} kondensierten wir Cumaranon(3) und die 4-;5-;7-Monohydroxy-Derivate mit Triacetyl-gallusaldehyd⁵ in Acetanhydrid. Die isolierten Polyacetoxyaurone ergaben nach saurer Hydrolyse vier in der Literatur bisher nicht geschriebene Aurone mit vicinalen Hydroxylgruppen.



R = H, OH

3', 4', 5'-Trihydroxy-auron = (1)

Orangegelbe Nadeln (60% Methanol), Schmp. 262⁰ (Zers.)

UV-Spektrum (Methanol): λ_{\max} : 270, 350¹, 418 nm; λ_{\min} : 249, 310 nm

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1700, $\tilde{\nu}_{\text{OH}}$: 3200-3300 (breit), 3565 cm⁻¹

Analyse (%): C₁₅H₁₀O₅ (270,3) Ber.: C 66,66 H 3,73

Gef.: 66,85 3,69

Triacetat:

Hellgelbe Kristalle (Methanol), Schmp. 223-228⁰ (Zers.)

UV-Spektrum (Methanol): λ_{\max} : 254, 315, 384 nm; λ_{\min} : 233, 281, 352 nm

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1710, $\tilde{\nu}_{\text{-OAc}}$: 1785 cm⁻¹

4,3',4',5'-Tetrahydroxyauron = (2)

Orangegelbe Nadeln (50% Methanol), Schmp. 310-315° (Zers.)

UV-Spektrum (Methanol): λ max: 266, 307, 420 nm; λ min: 247, 299, 336 nmIR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{co}}$: 1688, $\tilde{\nu}_{\text{oh}}$: 3300-3500 (breit) cm^{-1} Analyse (%): $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (286,3) Ber.: C 62,94 H 3,52

Gef.: 62,94 3,43

Tetraacetat:

Gelblichweiße, feine Nadeln (Methanol), Schmp. 213-214°

UV-Spektrum (Methanol): λ max: 255, 314, 381 nm; λ min: 237, 282, 346 nmIR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{co}}$: 1730, $\tilde{\nu}_{\text{oac}}$: 1785 cm^{-1}

5,3',4',5'-Tetrahydroxyauron = (3)

Orangerote Kristalle (50% Methanol), Schmp. 280-285° (Zers.)

UV-Spektrum (Methanol): λ max: 268, 429 nm; λ min: 241, 316 nmIR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{co}}$: 1683, $\tilde{\nu}_{\text{oh}}$: 3430 cm^{-1} Analyse (%): $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (286,3) Ber.: C 62,94 H 3,52

Gef.: 62,74 3,83

Tetraacetat:

Feine, gelbe Nadelchen (Methanol), Schmp. 222-224° (Zers.)

UV-Spektrum (Methanol): λ max: 256, 321, 384 nm; λ min: 237, 284, 356 nmIR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{co}}$: 1720, $\tilde{\nu}_{\text{oac}}$: 1780 cm^{-1}

7,3',4',5'-Tetrahydroxyauron = (4)

Bronzeglänzende Kristalle (35% Methanol), Schmp. 275-285° (Zers.)

UV-Spektrum (Methanol): λ max: 243ⁱ, 268, 308ⁱ, 425 nm; λ min: 254, 330 nmIR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{co}}$: 1695, $\tilde{\nu}_{\text{oh}}$: 3200-3450 (breit) cm^{-1} Analyse (%): $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (286,3) Ber.: C 62,94 H 3,52Gef.: 62,16^x 3,40

^x Lösungsmittelreste ließen sich auch durch Trocknen im Feinvakuum nicht vollständig entfernen

Tetraacetat:

Hellgelbe, glänzende Kristalle (Methanol), Schmp. 189-190°

UV-Spektrum (Methanol): λ_{\max} : 254, 314, 379 nm; λ_{\min} : 238, 281, 349 nm

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1725, $\tilde{\nu}_{\text{OAc}}$: 1790 cm^{-1}

Zur näheren Charakterisierung der Aurone wurden UV-Absorptionsspektren in Gegenwart von Komplexbildnern und Alkalien aufgenommen. Die Meßwerte sind in Tabelle I zusammengestellt. Die untersuchten Aurone erwiesen sich als rein. Eine gute Trennung der drei strukturisomeren Tetrahydroxyaurone ist uns bisher weder auf Polyamid noch auf Zellulose-Schichten gelungen; gegenüber 6,3',4',5'-Tetrahydroxyauron jedoch zeigten diese deutlich niedrigere Rf-Werte (vgl.¹).

Tabelle I

Nr.	MeOH abs.			+ 0,5% AlCl ₃			+ 0,5% Na OAc + 1% H ₃ BO ₃			+ NaOMe (0,002 m) sehr instabil			Farbe der Lösung
	max (nm)			$\Delta \lambda$			$\Delta \lambda$			$\Delta \lambda$			
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	
(1)	270	350 ⁱ	418	+10	-	+22	+9	-	+40	+11	+29	+135	tief- violett
(2)	266	307	420	+40	-	+116	+8	-	+31	+23	-	+76	purpur- rot
(3)	268	-	429	+13	-	+ 18	+6	-	+32	+ 6	-	+114	rot- violett
(4)	268	-	425	+17	-	+ 20	+9	-	+33	+37	-	+ 97	rot- lila

i = Inflexion

Literatur:

1. Mitteilung G.Schenck, M. Huke und K.Görlitzer, Tetrahedron Letters No.22, 2063 (1967)
2. Dissertation K.Görlitzer in Vorbereitung
3. L.Farkas, L.Pallos und M.Nogradi, Chem.Ber. 98, 2103 (1965)
et loc.cit.
4. R.Hänsel und L.Langhammer, Arch.Pharmaz. 296, 619 (1963)
5. K.Freudenberg und H.H.Hübner, Chem.Ber. 85, 1188 (1952).