

SYNTHETISCHE VERSUCHE MIT METHYL-TRIOXYBENZOL.
MITTEILUNG I. SYNTHESE VON 2,6-DIMETHYL-
POLYOXY-FLAVANONEN.

Von Shin-ichiro FUJISE und Sekio MITUI.

Eingegangen am 10. November 1933. Ausgegeben 28. Januar. 1934.

2,4-Dimethyl-phloroglucin wurde durch Kalischmelze aus Matteucinol bezw. Desmethoxy-matteucinol gewonnen.⁽¹⁾ Zur Konstitutionsermittlung dieser Substanzen synthetisierte der Verf. 5,7-Dioxy-6,8-dimethyl-4'-methoxy-flavanon und 5,7-Dioxy-6,8-dimethyl-flavanon.⁽²⁾ Im folgenden seien Versuche über die Synthese zweier neuer Dimethyl-polyoxy-flavanone mitgeteilt. Bei der Kondensierung von Piperonyl-akrylsäure-chlorid und Dimethyl-phloroglucin in Nitrobenzol-lösung unter Zusatz von Aluminium-chlorid erhielten wir 5,7-Dioxy-6,8-dimethyl-3',4'-methylenedioxy-flavanon ($C_{18}H_{16}O_6$, I.) vom Schmelzpunkt 207°C., das aus 70%iger Essigsäure in hellgelben Nadeln kristallisiert. 5,7-Dioxy-6,8-dimethyl-3'-methoxy-4'-oxy-flavanon ($C_{18}H_{18}O_6$, II) vom Schmelzpunkt 254.5–255°C. wurde durch Kondensation von Dimethyl-phloroglucin und 3-Methoxy-4-carboäthoxy-zimmtsäurechlorid gewonnen.

Die Ausbeute bei diesen Flavanon-Synthesen ist sehr schlecht, weshalb wir keine Derivate, (z.B. Acetylverb., Methyläther) darstellen konnten. Doch erscheint es uns sicher, dass die von uns dargestellten Substanzen Flavanone sind, da sie charakteristische Flavanoneigenschaften zeigen. Bei der Reduktion mit Magnesium und Salzsäure färbten sich beide Substanzen rot. Die Absorptions-spektrum sind ganz analog dem des 5,7-Dioxy-6,8-dimethyl-flavanons.

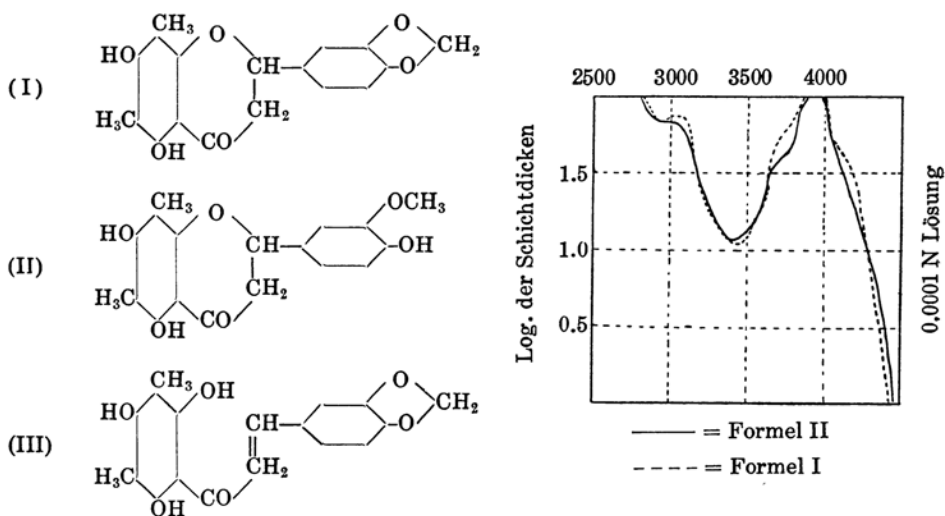
Dimethyl-phloroglucin wurde nach der Anweisung von Weidel und Wenzel⁽³⁾ dargestellt, jedoch mit unbefriedigender Ausbeute. Trinitro-xylool wurde in Eisessiglösung katalytisch reduziert und das Reaktionsgemisch ohne Isolierung von Triamido-xylool mit viel Wasser gekocht. Die Ausbeute an Dimethyl-phloroglucin betrug etwa 30% der Theorie. Zur Synthese von 5,7-Dioxy-6,8-dimethyl-3'-methoxy-4'-oxy-flavanon stellen wir Carboäthoxyferulasäure⁽⁴⁾ nach Shinoda's Vorschrift her. Für die Säure ist, wohl in folge eines Druckfehlers, der Schmelzpunkt als 188°C angegeben. Er liegt aber bei 178°C.

(1) Fujise, *Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, **11** (1929), 111; vgl. C. 1930, I. 263.

(2) Fujise u. Nishi, *Ber.*, **66** (1933), 929.

(3) Weidel, *M.* **19** 237.

(4) *J. Pharm. Soc. Japan*, **1929**, 74.



Beschreibung der Versuche.

2.4-Dimethyl-phloroglucin. 1 gr. Pt-oxyd wurde in 100 ccm Eisessig aufgeschlämmt in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt und dann 10 gr. fein gepulvertes Tri-nitro-xylol zugesetzt. Während der Reduktion löste sich das Tri-nitro-xylol in Eisessig. Nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln hatte die Lösung 7.71 Wasserstoff absorbiert (92% der Theorie). Das Pt-Schwarz wurde filtriert, das Filtrat mit 10 ccm konz. Salzsäure gemischt und die Lösung im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde mit viel Wasser verdünnt und in Kohlensäureatmosphäre 29 Stunden lang gekocht. Dann wurde, wieder im Vakuum eingengt, das Dimethyl-phloroglucin in Äther aufgenommen und eingedunstet. Nach Verjagen des Äthers wurde der Rückstand aus Xylol umkristallisiert. Schmelzkunkt: $162-163^{\circ}\text{C}$. Ausbeute: 29% der Theorie. Die maximum Ausbeute an Dimethyl-phloroglucin nach Weidel und Wenzel betrug 30%. Der Mittelwert war 12% der Theorie.

5.7-Dioxy-6.8-dimethyl-3'.4'-methylenedioxy-flavanon (I). 2 gr. Dimethylphloroglucin, 3.45 gr. Piperonyl-akrylsäurechlorid und 4 gr. Aluminiumchlorid wurden zusammen in Nitrobenzol gelöst. Die Lösung färbte sich rot bis dunkelrot. Am nächsten Tage wurden weiter 2 gr. Aluminiumchlorid zugestzt und dies über Nacht stehen gelassen. Dann wurde aus dem Reaktionsgemisch das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestilliert und der Kolbenrückstand heiss dekantiert. Der rotbraune, harzige Rückstand wurde in verdünnter alkoholischer Natronlauge gelöst und nach Zusatz von viel Wasser filtriert. Aus dem Filtrat liess sich mit Kohlensäure die pheno-

liche Substanz ausfällen. Sie wurde zentrifugiert, getrocknet und mehrmals aus 70%iger Essigsäure umkrystallisiert. Ausbeute: 0.2 gr. Schmelzpunkt: 207°C.

Anal.: Subst. = 4.321, 4.179; CO_2 = 10.396, 10.034; H_2O = 1.756, 1.895 mg.

Gef.: C = 65.62, 65.49; H = 4.49, 5.07%.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$: C = 65.8; H = 4.9%.

Aus der heiss dekantierten Lösung schieden sich Kristalle ab. Beim Waschen mit Natrium-bicarbonat blieb die phenolische Substanz ungelöst, dann wurden sie aus 20%iger Essigsäure umkrystallisiert, und die hellgelben Täfelchen schmolzen bei 222-223°C. Die Analysenergebnisse stimmen zur Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Die Verbindung zeigte jedoch kein Flavanonreaktion, also dürfte wohl ein Chalkon (III) vorliegen.

Anal.: Subst. = 3.278; CO_2 = 7.863; H_2O = 1.498 mg.

Gef.: C = 65.41; H = 5.04%.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$: C = 65.8; H = 4.9%.

5.7-Dioxy-6.8-dimethyl-3'-methoxy-4'-oxy-flavanon (II). 2 gr. Dimethyl-phloroglucin und 4.8 gr. Carboäthoxy-ferulasäure-chlorid (die freie Säure schmolz bei 178°C.) wurden in 120 ccm Nitrobenzol gelöst, nach Zusatz von 4 gr. Aluminiumchlorid zwei Tage lang beiseite gestellt, wieder 3 gr. Aluminiumchlorid zugesetzt und am nächsten Tage das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen; aus der wässrigen Lösung wurde dann neben unveränderter Carboäthoxy-ferulasäure ein rötlichschwarzes Harz isoliert. Das Harz wurde in 10%iger, heisser, alkoholischer Kalilauge gelöst, mit Wasser verdünnt und filtriert. Beim Sättigen des Filtrats mit Kohlensäure fiel eine kristallinische Substanz aus. Aus der alkoholischen Lösung schieden beim Stehenlassen Kristalle aus, die, mehrmals aus 60%iger Essigsäure umkrystallisiert, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 254.5-255.5°C. ergaben. Ausbeute 0.3 gr. Mit Eisenchlorid färbten sie sich dunkelgrün. Mit Magnesium und Salzsäure färbten sie sich kirschrot. Die Kristalle löst sich ziemlich schwer in Äther, Alkohol und Aceton.

Anal.: Subst. = 3.650, 3.732; CO_2 = 8.798, 8.950; H_2O = 1.780, 1.894 mg.

Gef.: C = 65.74, 65.41; H = 5.45, 5.69%.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$: C = 65.5; H = 5.4%.

*Chem. Institut der Kaiserl.
Tohoku-Universität,
Sendai.*
