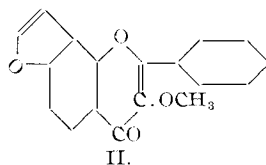
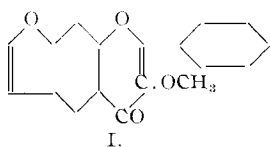


## 20. B. L. Manjunath, A. Seetharamiah und S. Siddappa: Konstitution von Karanjin aus den Wurzeln von *Pongamia glabra* vent.

[Aus d. Department of Chemistry d. Central College, Bangalore.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1938.)

Beal und Katti<sup>1)</sup> isolierten aus dem Unverseifbaren des Samenöls von *Pongamia glabra* einen krystallinen Stoff vom Schmp. 159°. Die gleiche Verbindung will Limaye<sup>2)</sup> 1922 gewonnen haben. Die Analysenwerte von Beal und Katti passen gut auf die von Limaye gegebene Formel  $C_{18}H_{12}O_4$ ; dieser fand, daß die von ihm Karanjin genannte Verbindung eine Methoxylgruppe besaß<sup>3)</sup>. Er studierte die alkalische Hydrolyse des Karanjins<sup>4)</sup> und erhielt drei wichtige Abbauprodukte: Benzoesäure, ein Phenol-Keton  $C_{11}H_{10}O_4$  und eine Phenol-Säure  $C_9H_6O_4$ . Aus diesem Ergebnis schloß er, daß es sich um ein Flavon- oder Flavonol-Derivat handelte, und nahm für Karanjin die Strukturformeln I oder II an<sup>5)</sup>.



Von den beiden Formeln wurde die zweite für wahrscheinlicher gehalten, in Übereinstimmung mit der Natur des Abbauproduktes  $C_9H_6O_4$ , das bei der Decarboxylierung das Oxy-cumaron VI lieferte, welches mit dem von Karrer<sup>6)</sup> bereiteten 6-Oxy-cumaron nicht identisch ist. Wir konnten zeigen, daß es sich um das zuerst von Reichstein<sup>7)</sup> dargestellte 4-Oxy-cumaron handelt. Limaye methylierte das beim Abbau von Karanjin erhaltene Oxy-cumaron und fand das Reaktionsprodukt identisch mit synthetischem 4-Methoxy-cumaron<sup>8)</sup>. Vor kurzem hat er das 4-Oxy-cumaron auf anderem Wege synthetisiert und die Identität des Abbauproduktes mit diesem sichergestellt<sup>9)</sup>.

Wir fanden, daß Karanjin beim Abbau mit alkohol. Kalilauge hauptsächlich Benzoesäure und das Phenol-Keton  $C_{11}H_{10}O_4$  (III) liefert. Die Oxy-säure  $C_9H_6O_4$  (IV) entsteht nur in sehr geringer Menge.

Die Oxydation der Säure IV mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung führte zur Furan-dicarbonsäure-(2.3) (V), die Decarboxylierung zu dem von Reichstein<sup>7)</sup> synthetisierten 4-Oxy-cumaron (VI) und die Ozonolyse nach Dieterle und Kruta<sup>10)</sup> endlich gab 2.4-Dioxy-3-formyl-benzoesäure (VII)<sup>11)</sup>. Diese Befunde sichern die Struktur der Säure IV endgültig; den Abbauprodukten kommen die Formeln V, VI und VII zu.

<sup>1)</sup> C. 1926 II, 596.

<sup>2)</sup> C. 1936 II, 83.

<sup>3)</sup> Proceed. Indian Science Congr. 1925, 118.

<sup>4)</sup> Proceed. Indian Science Congr. 1926, 151

<sup>5)</sup> C., loc. cit.

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta 3, 546 [1920].

<sup>7)</sup> Helv. chim. Acta 16, 126 [1933].

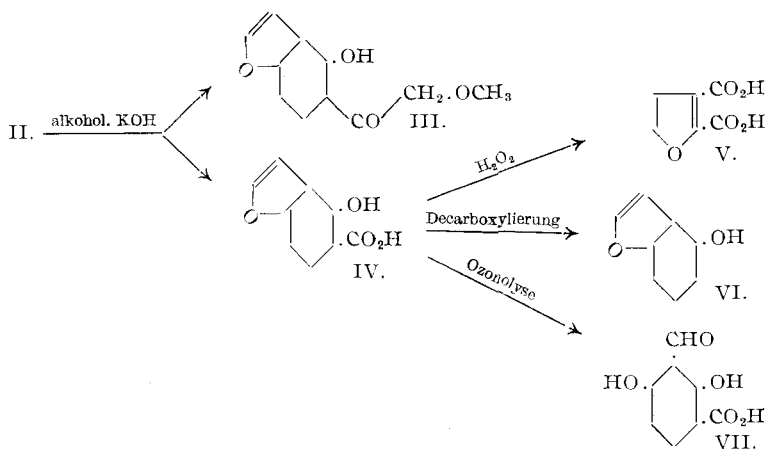
<sup>8)</sup> C., loc. cit.

<sup>9)</sup> C. 1938 I, 2362.

<sup>10)</sup> Arch. Pharmaz. 275, 45 [1937].

<sup>11)</sup> Shah u. Laiwalla, Current Science 5, 197 [1936].

Die Konstitution der Säure (IV) gab auch einen klaren Einblick in den Aufbau des Phenol-Ketons III. Die Strukturen von III und von Karanjin wurden schließlich durch die Synthese des letzteren aus III mit Hilfe der bekannten Robinsonschen Reaktion zur Synthese von Flavonen und Flavonolen<sup>12)</sup>



sichergestellt. Versuche zur Umwandlung des 4-Oxy-cumarons in III nach der Hoesch-Reaktion unter Anwendung von  $\omega$ -Methoxy-acetonitril waren erfolglos. Nunmehr sind synthetische Versuche zur Darstellung des Ketons III im Gang, um die Totalsynthese des Karanjins zu vollenden.

Wir danken Hrn. Dr. M. C. T. Katti für die Überlassung von rohem Karanjin und Hrn. Dr. R. C. Shah für eine Probe von 2,4-Dioxy-3-formylbenzoesäure.

### Beschreibung der Versuche.

Reindarstellung von Karanjin und seine Eigenschaften.

Das Rohmaterial, das wir Hrn. Dr. Katti verdanken, wurde zur Entfernung harzartiger Verunreinigungen mit Alkohol gewaschen und 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert, wobei farblose, glänzende lange Nadeln erhalten wurden. Schmp. 158.5°.

27.16 mg Sbst.: 73.54 mg CO<sub>2</sub>, 10.17 mg H<sub>2</sub>O. — 39.33 mg Sbst.: 6.7 ccm 0.1220-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Vieböck). — 0.0712 g Sbst. in 0.6656 g Campher (Rast):  $\Delta = 15.0^\circ$ .

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.0, H 4.2, OCH<sub>3</sub> 10.6, Mol.-Gew. 292.

Gef. „ 73.8, „ 4.2, „ 10.8, „ 285.

Karanjin ist in den meisten gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln nur schwer löslich. Setzt man es dem vollen Sonnenlicht aus oder bestrahlt es mit einer Quecksilberlampe, so wird es intensiv gelb. Mit der Untersuchung dieser Umwandlung sind wir beschäftigt.

Zur Darstellung von entmethyliertem Karanjin wurde 1 g, gelöst in 7 ccm Acetanhydrid, etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 15 ccm Jodwasserstoff ( $d$  1.7) gekocht. Das erkaltete Gemisch wurde auf zerstoßenes Eis gegossen, der

<sup>12)</sup> Robinson u. Mitarb., Journ. chem. Soc. London **125**, 2192 [1924] u. folg.

abgeschiedene Niederschlag in heißem Eisessig gelöst und die Lösung in das gleiche Volumen siedenden Wassers eingegossen. Der Niederschlag krystallisierte aus 60-proz. Essigsäure in mikroskopischen Tafeln vom Schmp. 199—200°. Ausb. 0.5 g.

23.47 mg Subst.: 63.31 mg CO<sub>2</sub>, 8.06 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.4, H 3.6. Gef. C 73.6, H 3.8.

Dieses Furano-flavonol löst sich leicht in verd. Kalilauge und gibt mit konz. Schwefelsäure eine bläuliche Fluoreszenz.

Das Acetylderivat des entmethylierten *Karanjins* wurde aus 50-proz. Methanol in Form feiner, langer, farbloser Nadeln vom Schmp. 177° erhalten. Dem Licht ausgesetzt, wird es nach wenigen Tagen goldgelb.

21.42 mg Subst.: 55.69 mg CO<sub>2</sub>, 7.74 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 71.2, H 3.8. Gef. C 70.9, H 4.0.

### Alkali-Abbau von *Karanjin*.

5 g *Karanjin* wurden in 100 ccm siedendem Äthylalkohol gelöst. 10 g Kaliumhydroxyd, gelöst in der geringstmöglichen Menge Methanol, wurden zugegeben und das Ganze 4 Stdn. gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand in siedendem Wasser gelöst und ein Überschuß von 20-proz. Schwefelsäure zugefügt, worauf sich ein wenig, später festgewordenes Öl abschied. Das abgekühlte Gemisch wurde mit Äther, die ätherische Lösung nacheinander mit 5-proz. Natriumbicarbonat-Lösung und 5-proz. Kalilauge ausgezogen. Die Säuren wurden aus dem Bicarbonat-Auszug mittels verd. Salzsäure in Freiheit gesetzt, der Niederschlag getrocknet und in der eben notwendigen Menge siedenden Methanols gelöst. Beim Abkühlen schied sich die kaum lösliche Phenol-Säure IV in fast reinem Zustand aus. Ausb. 0.2 g. Farblose Nadeln aus verd. Alkohol, Schmp. 218° (Zers.).

26.16 mg Subst.: 58.34 mg CO<sub>2</sub>, 8.91 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 60.7, H 3.4. Gef. C 60.8, H 3.7.

Die Methanol-Mutterlauge von IV lieferte beim Verdünnen mit Wasser Benzoesäure. (Schmp. 121°. Keine Erniedrigung mit reiner Benzoesäure. Mol.-Gew. 123. Amid, Schmp. 128°.)

Der Auszug mit Kalilauge gab beim Ansäuern 2.6 g des Ketons III, das sich aus verd. Methanol in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 96° abschied.

24.05 mg Subst.: 56.40 mg CO<sub>2</sub>, 10.71 mg H<sub>2</sub>O. — 28.59 mg Subst.: 17.4 ccm 0.04697-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Vieböck).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.1, H 4.9, OCH<sub>3</sub> 15.04. Gef. C 64.0, H 5.0, OCH<sub>3</sub> 14.8.

Nach dem beschriebenen Verfahren erhält man die besten Ausbeuten an Säure IV. Bei einer Änderung der Versuchsbedingungen lassen sich manchmal nicht einmal Spuren davon fassen.

Die Methylierung von III mittels Dimethylsulfats und Kaliumhydroxyds lieferte das Methoxyderivat, das aus Petroläther in langen Nadeln krystallisierte. Schmp. 87°.

24.23 mg Subst.: 58.01 mg CO<sub>2</sub>, 12.16 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 65.5, H 5.4. Gef. C 65.3, H 5.6.

## Abbau der Säure IV.

0.5 g der Säure wurden nach Späth und Pesta<sup>13)</sup> mittels Wasserstoffperoxyds in alkalischer Lösung oxydiert. Aus den Reaktionsprodukten konnte 0.1 g reine Furan-dicarbonsäure-(2,3), Schmp. 218°, isoliert werden. Misch-Schmp. mit Furan-dicarbonsäure aus Isopsoralen: 218°. Dimethylester: Schmp. 33—34°.

0.5 g Säure IV wurden durch Erhitzen mit Kupferbronze in Chinolin auf 180—200° decarboxyliert<sup>14)</sup>. Das Reaktionsprodukt kam aus Petroläther in farblosen haarfeinen Nadeln vom Schmp. 58°. Ausb. 0.3 g. Keine Schmp.-Erniedrigung mit nach Reichstein<sup>7)</sup> bereitetem 4-Oxy-cumaron.

Eine Lösung von 0.5 g Säure IV in 200 ccm Chloroform wurde mit ozonisiertem Sauerstoff durchströmt. Nach 4 Stdn. hatte sich ein farbloser gelatinöser Stoff abgeschieden. Die Lösung wurde bei Zimmertemperatur eingedunstet und der Rückstand mit Dampf zersetzt. Die Substanz (1 g), die nichts Flüchtiges enthielt, wurde aus Benzol umkrystallisiert. Feine Nadeln, Schmp. 190°; keine Erniedrigung mit 2,4-Dioxy-3-formyl-benzoesäure<sup>11)</sup>.

## Synthese von Karanjin.

Ein Gemisch von 1 g Keton III, 6 g Benzoesäure-anhydrid und 1.6 g wasserfreiem Natriumbenzoat wurde 6 Stdn. im Ölbad auf 180—185° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in der eben notwendigen Menge siedenden Methanols gelöst und unter gutem Umrühren in 300 ccm warme 3-proz. Kalilauge eingegossen. Die abgeschiedene Substanz wurde getrocknet und aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert. Ausb. 0.8 g farblose Nadeln vom Schmp. 158°. Misch-Schmp. mit Karanjin: 158°.

Zur Vollendung der Totalsynthese des Karanjins wurden 0.8 g 4-Oxy-cumaron in 10 ccm absol. Äther gelöst, der 0.5 g  $\omega$ -Methoxy-acetonitril enthielt. Während 5 Stdn. wurde ein langsamer Strom trocknen Chlorwasserstoffs bei Zimmertemperatur durchgeleitet und die Lösung über Nacht stehengelassen. Da sich nichts ausgeschieden hatte, wurde die Lösung in warmes Wasser gegossen und der Äther verdampft. Der Rückstand erwies sich als ein Harz. Führte man die Reaktion aber bei -15° aus, so schied sich ein wenig Substanz aus. Versuche, diese durch Erhitzen mit Wasser und mit 50-proz. Äthylalkohol<sup>15)</sup> zu zersetzen, führten aber in beiden Fällen zu einem amorphen, hochschmelzenden Körper, der keine Ähnlichkeit mit der gewünschten Verbindung hatte. Derselbe Versuch wurde unter Zugabe von wenig wasserfreiem Zinkchlorid wiederholt. Dabei schied sich ein Öl ab, das beim Erhitzen mit Wasser verharzte.

Diese Arbeit ist ein Teil der von dem einen von uns (A. S.) der Universität von Mysore vorgelegten Dissertation zur Erlangung des Grades eines Master of Science. Wir sprechen der Universität für die Erlaubnis zur Veröffentlichung unseren Dank aus.

<sup>13)</sup> B. **67**, 853 [1934].

<sup>14)</sup> A. F. Shepard, N. R. Winslow u. J. R. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2083 [1930].

<sup>15)</sup> Chapman, Perkin u. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1927**, 3031.