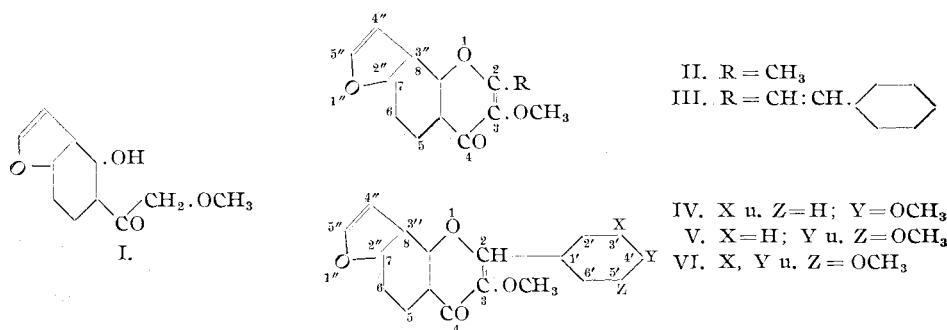


21. B. L. Manjunath und A. Seetharamiah: Synthese von Furano-chromonen und Furano-flavonen.

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

(Eingegangen am 12. Dezember 1938.)

Das Robinsonsche Verfahren zur Synthese von Chromonen und Flavonen¹⁾ haben wir nunmehr zum Aufbau von Furano-chromonen und Furano-flavonen benutzt. Als Ausgangsmaterial diente das durch Alkali-Abbau von Karanjin²⁾ erhaltene Keton I. Die Chromone und Flavone II—VI sind so dargestellt worden. Sie wurden durch Kochen mit Jodwasserstoff zu den entsprechenden Chromonolen und Flavonolen entmethyliert. Dabei wurde im Fall der Verbindung III die Doppelbindung der Seitenkette reduziert.



Die Schmelzpunktsbestimmung war bei den freien Flavonolen manchmal schwierig, da teils Verkohlung, teils Zersetzung erfolgte. In solchen Fällen wurden die Acetyldeivate zur Kennzeichnung herangezogen.

Beschreibung der Versuche.

3-Methoxy-2-methyl-[furano-2'.3':7.8-chromon] (II).

Ein Gemisch von 6 g Keton I, 14 g Acetanhydrid und 12 g geschmolzenem Natriumacetat wurde im Ölbad 5 Stdn. auf 165–170° erhitzt. Die erhaltene dunkle Flüssigkeit wurde unter gutem Umrühren in 100 ccm Wasser eingegossen, wobei sich ein weißer Niederschlag abschied. Er wurde mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol (Tierkohle) umkristallisiert. Ausb. 5.1 g dünne, lange weiße Nadeln vom Schmp. 154.5°.

24.44 mg Sbst.: 60.61 mg CO₂, 9.89 mg H₂O. — 23.35 mg Sbst.: 13.3 ccm 0.04697-n. Na₂S₂O₃ (Vieböck).

C₁₃H₁₀O₄. Ber. C 67.8, H 4.3, OCH₃ 13.5. Gef. C 67.6, H 4.5, OCH₃ 13.8.

2-Methyl-[furano-2'.3':7.8-chromonol].

0.5 g der Verbindung II wurden in 3 ccm Acetanhydrid gelöst und mit 10 ccm Jodwasserstoff (d 1.7) 1/2 Stde. im Paraffin-Bad auf 140° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde auf zerstoßenes Eis gegossen. Der abgeschiedene

¹⁾ Robinson u. Mitarbb., Journ. chem. Soc. London **125**, 2192 [1924] u. folgg.

²⁾ s. d. voranstehende Mitteilung.

Stoff wurde durch Umkristallisieren aus 75-proz. Essigsäure in kleinen Tafeln vom Schmp. 240—242° erhalten. Ausb. 0.15 g.

21.70 mg Sbst.: 52.92 mg CO₂, 7.73 mg H₂O.

C₁₂H₈O₄. Ber. C 66.7, H 3.7. Gef. C 66.5, H 4.0.

Das Chromonol gab mit konz. Schwefelsäure Braunfärbung und löste sich in verd. Kalilauge mit schwach gelber Farbe.

3-Methoxy-2-styryl-[furano-2'.3'':7.8-chromon] (III).

1 g des Phenol-Ketons I wurde mit 4.5 g Zimtsäure-anhydrid und 1.9 g wasserfreiem zimtsauren Natrium 3½ Stdn. auf 180—185° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in wenig 90-proz. Methanol gelöst und unter Umrühren in 200 ccm warme 3-proz. Kalilauge gegossen. Der unlösliche Rückstand (1.3 g) wurde abgesaugt, getrocknet und aus siedendem Methanol umkristallisiert (Tierkohle). 1 g dünne, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 173°.

22.20 mg Sbst.: 61.23 mg CO₂, 9.18 mg H₂O. — 17.54 mg Sbst.: 7 ccm 0.04697-n. Na₂S₂O₃ (Vieböck).

C₂₀H₁₄O₄. Ber. C 75.5, H 4.4, OCH₃ 9.8. Gef. C 75.2, H 4.6, OCH₃ 9.7.

2-β-Phenäthyl-[furano-2'.3'':7.8-chromonol].

0.5 g der Verb. III, in 4 ccm Acetanhydrid gelöst, wurden mit 8 ccm Jodwasserstoff (d 1.7) 3 Stdn. gekocht³⁾. Das abgeschiedene braune Hydrojodid wurde zersetzt durch Lösen in 25 ccm siedendem Eisessig und Eingießen in das 4-fache Volumen siedenden Wassers. Die beim Abkühlen erhaltene Abscheidung wurde aus 40-proz. Essigsäure wiederholt umkristallisiert. Das Flavonol bildete dann hellgelbe glänzende Tafeln vom Schmp. 154—156°. Ausb. 0.08 g.

11.64 mg Sbst.: 31.77 mg CO₂, 5.098 mg H₂O.

C₁₉H₁₄O₄. Ber. C 74.5, H 4.6. Gef. C 74.4, H 4.9.

Leicht löslich in verd. Kalilauge mit tiefgelber Farbe; mit konz. Schwefelsäure entsteht Gelbfärbung.

3.4'-Dimethoxy-[furano-2'.3'':7.8-flavon] (IV).

Ein Gemisch von 1 g des Phenol-Ketons I, 4 g Anissäure-anhydrid und 2 g wasserfreiem anissauren Natrium wurde bei 40 mm⁴⁾ 3½ Stdn. auf 180° erhitzt. Dann wurde wie bei der Isolierung der Verb. III verfahren. Ausb. 1 g. Aus Methanol mit Hilfe von Tierkohle blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 166—168°.

26.05 mg Sbst.: 67.49 mg CO₂, 10.90 mg H₂O. — 17.10 mg Sbst.: 13.7 ccm 0.04697-n. Na₂S₂O₃ (Vieböck).

C₁₉H₁₄O₅. Ber. C 70.8, H 4.4, OCH₃ 19.3. Gef. C 70.65, H 4.65, OCH₃ 19.5.

4'-Oxy-[furano-2'.3'':7.8-flavonol].

Eine Lösung von 0.5 g der Verb. IV in 4 ccm Acetanhydrid wurde mit 7 ccm Jodwasserstoff (d 1.7) 30 Min. gekocht. Das nach dem Abkühlen ausgeschiedene rötliche Hydrojodid wurde zersetzt durch Lösen in 40—50 ccm

³⁾ Bei kürzerem Kochen war die Entmethylierung unvollständig.

⁴⁾ Führt man die Reaktion bei gewöhnl. Druck aus, so beträgt die Ausbeute an Endprodukt nur 0.1 g.

siedendem Eisessig und Eingießen der Lösung in das 3-fache Volumen siedenden Wassers. Beim Abkühlen schieden sich gelbe Krystalle ab, die aus 40-proz. Essigsäure umgelöst wurden. Ausb. 0.2 g. Der Stoff sintert bei 271° und zersetzt sich allmählich zwischen 271—282° unter Bildung einer roten, viscosen Flüssigkeit.

20.02 mg Sbst.: 50.75 mg CO₂, 6.47 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₅. Ber. C 69.4, H 3.4. Gef. C 69.1, H 3.6.

Das Flavonol löst sich leicht in verd. Kalilauge mit tief gelber Farbe. Mit konz. Schwefelsäure gibt es Gelbfärbung mit grünlicher Fluorescenz. Das Diacetyl-derivat wurde durch 2-stdg. Kochen von 0.1 g des Flavonols mit 5 ccm Acetanhydrid und einem Tropfen Pyridin gewonnen. Das durch Verdünnen mit heißem Wasser erhalten Rohprodukt krystallisierte aus verd. Methanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 164—166°.

10.173 mg Sbst.: 26.241 mg CO₂, 3.858 mg H₂O.

C₂₁H₁₄O₇. Ber. C 66.7, H 3.7. Gef. C 66.8, H 4.0.

3'.4'-Trimethoxy-[furano-2''.3'':7.8-flavon] (V).

0.5 g des Ketons I, 3.5 g Veratrum-säure-anhydrid und 1.8 g von dessen wasserfreiem Natriumsalz wurden 4½ Stdn. im Ölbad auf 175—180° erhitzt. Dann wurde in üblicher Weise aufgearbeitet und das Reaktionsprodukt 2-mal aus siedendem Methanol mit Hilfe von Tierkohle umkrystallisiert. Ausb. 0.5 g glänzende gelbe Nadeln vom Schmp. 184°.

21.56 mg Sbst.: 53.58 mg CO₂, 9.48 mg H₂O. — 14.73 mg Sbst.: 15.95 ccm 0.04682-n. Na₂S₂O₃ (Vieböck).

C₂₀H₁₆O₆. Ber. C 68.1, H 4.6, OCH₃ 26.4. Gef. C 67.8, H 4.8, OCH₃ 26.3.

3'.4'-Dioxy-[furano-2''.3'':7.8-flavonol].

0.3 g der Verb. V wurden, wie schon beschrieben, entmethyliert. Das freie Flavonol kam aus verd. Essigsäure in kleinen Nadeln. Ausb. 0.12 g. Es sintert im zugeschmolzenen Schmelzpunktströhren bei 282° und beginnt sich bei 282—299° zu einer roten, viscosen Flüssigkeit zu zersetzen.

20.80 mg Sbst.: 49.96 mg CO₂, 6.73 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₆. Ber. C 65.8, H 3.3. Gef. C 65.5, H 3.6.

Das Flavonol löst sich leicht in verd. Kalilauge mit roter Farbe. Mit konz. Schwefelsäure gibt es Gelbfärbung mit grünlicher Fluorescenz. Das Acetyl-derivat bildet aus verd. Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 176—178°.

3.3'.4'.5'-Tetramethoxy-[furano-2''.3'':7.8-flavon] (VI).

0.9 g des Ketons I wurden mit 4.5 g Trimethylgallussäure-anhydrid und 1.9 g wasserfreiem, trimethylgallussaurem Natrium 3 Stdn. auf 175° erhitzt. Das in üblicher Weise aufgearbeitete Reaktionsgemisch lieferte 1.3 g Substanz, die, aus Methanol mit Hilfe von Tierkohle umkrystallisiert, 0.85 g farblose lange seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 158—159° ergaben.

22.63 mg Sbst.: 54.57 mg CO₂, 10.06 mg H₂O. — 10.52 mg Sbst.: 13.95 ccm 0.04697-n. Na₂S₂O₃ (Vieböck).

C₂₁H₁₈O₇. Ber. C 65.95, H 4.7, OCH₃ 32.45. Gef. C 65.77, H 4.9, OCH₃ 32.20.

3'.4'.5'-Trioxy-[furan-2''.3'':7,8-flavonol].

Das durch Entmethylierung von 0.5 g der Verb. VI erhaltene Flavonol kam aus Eisessig in gelben Nadeln, die bei 315° verkohlt. Ausb. 0.15 g.

10.322 mg Sbst.: 23.592 mg CO₂, 3.156 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₇. Ber. C 62.6, H 3.1. Gef. C 62.5, H 3.4.

Der Stoff löst sich leicht in verd. Kalilauge mit braunroter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Das Acetyl derivat kam aus Methanol in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 234—236° (Zers.).

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 unseres Dank aus.

**22. Otto Mumm, Hans Hornhardt und Jürgen Diederichsen:
Versuche zur Theorie der Allyl-Umlagerung (II. Mitteil.*)).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Ringegangen am 13. Dezember 1938.)

Nachdem Claisen und Mitarbeiter an einigen Beispielen gezeigt hatten, daß nach der Umlagerung von Phenylallyl-äthern in *ortho*-Allyl-phenole ein anderes Kohlenstoffatom des Allyl-Restes die Bindung vermittelt, wie vorher, blieb die Frage, ob es sich hier um einen Vorgang handelt, der regelmäßig eintritt, lange Zeit unbeantwortet. Der zwingende Beweis dafür, daß bei einer Wanderung des ungesättigten Restes von Stellung 1 nach 3 ein solches „Umkappen“ zwangsläufig erfolgt, wurde von uns*) an dem Beispiel der Umwandlung eines Imido-allyl-äthers in das isomere Säure-allyl-amid erst unlängst erbracht.

Verständlich wird dieses Verhalten, wie wir zeigten, wenn der Vorgang mit Hilfe von Elektronenformeln dargestellt wird. Dabei ist es unwesentlich, wie die folgende Formulierung einer Phenyl-allyl-äther-Umlagerung, bei der die Enolisierung als letzter Schritt weggelassen ist, erkennen läßt, ob das als Zwischenstufe auftretende Sechsringgebilde so geschrieben wird, wie wir es in Anlehnung an einen Vorschlag von E. Hückel in unserer früheren Arbeit taten, oder ob man es nach B. Eistert¹⁾ als mesomere Grenzformel schreibt.

Wir geben unserer Schreibweise den Vorzug, weil sie den mesomeren Zwischenzustand besser zum Ausdruck bringt als die Formel Eisterts, die nur für den bestimmt niemals erreichten Grenzzustand gilt.

Die alten Valenzstrichformeln versagten hier vollkommen, und infolgedessen konnte die Vorstellung, die Claisen und Tietze²⁾ sich von dem Mechanismus der Allyl-Umlagerung machen, nicht recht befriedigen. Vielleicht, sagen sie, nimmt diese den zunächst nicht erwarteten Verlauf, „weil das γ-Kohlenstoffatom von vornherein (schon in dem Allyl-äther) dem Orthokohlenstoffatom des Kerns stark genähert ist. Der Vorgang würde dann folgender sein: In dem Maße, wie durch die sich erhöhende Temperatur der Zusammenhang zwischen dem Allyl- und dem Sauerstoff gelockert und

*) I. Mitteil.: Mumm u. Möller, B. 70, 2214 [1937].

¹⁾ „Tautomerie und Mesomerie“, Stuttgart 1938, S. 97.

²⁾ B. 58, 278 [1925].