

LÓRÁND FARKAS und LÁSZLÓ PALLOS

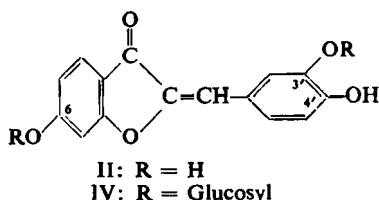
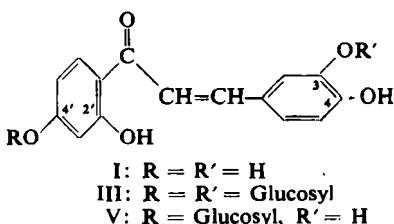
Synthese des Palasitrins, eines Glucosids von *Butea frondosa*\*)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest

(Eingegangen am 21. Januar 1960)

Kondensation von 6-Hydroxy-cumaranon-(3)- $\beta$ -D-glucosid-(6)-tetraacetat mit Protocatechualdehyd- $\beta$ -D-glucosid-(3)-pentaacetat in Gegenwart von Acetanhydrid führte zum 6-Hydroxy-2-[3'-hydroxy-4'-acetoxy-benzal]-cumaranon-(3)-di- $\beta$ -D-glucosid-(6,3')-octaacetat. Das durch ZEMPLÉNSCHE Verseifung daraus gewonnene Benzalcumaranon-diglucosid erwies sich als in jeder Hinsicht identisch mit dem Palasitrin aus den Blüten von *Butea frondosa*.

Die Blüten von *Butea frondosa* wurden bereits von J. J. HUMMEL und A. G. PERKIN<sup>1)</sup> untersucht, die Isolierung eines Flavanonglucosids aus der Pflanze gelang jedoch erst J. B. LAL und S. DUTT<sup>2)</sup>.



Später wurde aus den Blüten von *Butea frondosa* durch T. R. SESHADRI und Mitarbeiter auch das 3,4'-Diglucosid des Buteins (I), das Isobutrin (III)<sup>3)</sup>, sowie das 6,3'-Diglucosid des 6,3',4'-Trihydroxy-aurons (II)<sup>4)</sup>, das Palasitrin (IV)<sup>5)</sup> isoliert. Diesen Forschern gelang es auch, III durch Bromierung und darauffolgende Behandlung mit Alkali in Palasitrin (IV) umzuwandeln, so daß eine Synthese des Isobutrins (III) gleichzeitig auch eine des Palasitrins (IV) bedeuten würde.

Zwar wurde von uns unlängst eine Synthese eines Monoglucosids des Buteins (I), nämlich des Coreopsins (V) angegeben<sup>6)</sup>, jedoch konnten wir das Isobutrin (III) bis jetzt nicht in entsprechend reinem kristallinischen Zustande darstellen und versuchten daher, eine direkte Synthese des Palasitrins auszuführen. Wir kondensierten das 6-Hydroxy-cumaranon-(3)- $\beta$ -D-glucosid-(6)-tetraacetat<sup>7)</sup> in Gegenwart von Acetanhydrid mit dem Protocatechualdehyd- $\beta$ -D-glucosid-(3)-pentaacetat<sup>8)</sup> und gelangten so

\* ) Vorgetragen auf dem Symposium über „Natürliche Heilstoffe“, Budapest, am 19. November 1959.

<sup>1)</sup> J. chem. Soc. [London] **85**, 1459 [1904]. <sup>2)</sup> J. Indian chem. Soc. **12**, 262 [1935].

<sup>3)</sup> B. PURI und T. R. SESHADRI, J. Sci. ind. Res. [India], Ser. B **12**, 462 [1953]; C. A. **48**, 4773 b [1954].

<sup>4)</sup> L. FARKAS und L. PALLOS, Chem. Ber. **92**, 2847 [1959].

<sup>5)</sup> B. PURI und T. R. SESHADRI, J. chem. Soc. [London] **1955**, 1589.

<sup>6)</sup> L. FARKAS und L. PALLOS, Chem. Ber. **92**, 1263 [1959].

<sup>7)</sup> G. ZEMPLÉN, L. MESTER und L. PALLOS, Acta chim. Acad. Sci. hung. **12**, 259 [1957].

<sup>8)</sup> B. HELFERICH und P. PAPALAMBROU, Liebigs Ann. Chem. **551**, 242 [1942].

zu dem in der Literatur noch nicht beschriebenen Nonaacetyl-palasitrin. Die Verseifung dieses Acetylderivates nach G. ZEMPLÉN und A. KUNZ führte zu einem Produkt, welches mit dem natürlichen IV identisch war und wie dieses ein Mol. Kristallwasser enthielt. Durch saure Hydrolyse von IV wurden neben 6.3'.4'-Trihydroxy-auron (II)<sup>4)</sup> 2 Moll. Glucose erhalten.

Für die Unterstützung dieser Untersuchung danken wir der UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, für die Ausführung der Mikroanalysen Fr. Dipl.-Chem. I. BATTA.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE \*)

*Synthet. Palasitrin-nonaacetat. 6-Hydroxy-2-[3'-hydroxy-4'-acetoxy-benzal]-cumaranon-(3)-di- $\beta$ -D-glucosid-(6.3')-octaacetat:* 0.38 g 6-Hydroxy-cumaranon-(3)- $\beta$ -D-glucosid-(6)-tetraacetat<sup>7)</sup> und 0.41 g Protocatechualdehyd- $\beta$ -D-glucosid-(3)-pentaacetat<sup>8)</sup> wurden mit 10 ccm Acetanhydrid 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, sodann in 100 ccm Wasser gegossen, am nächsten Tag filtriert und getrocknet. Nach Kristallisation des Rohproduktes aus Methanol wurden 0.32 g einer in farblosen Prismen kristallisierenden Substanz erhalten. Schmp. 178–179°.  $[\alpha]_D^{20}$ : -40.23° (c = 2, in Chloroform).

$C_{45}H_{48}O_{24}$  (972.8) Ber. C 55.56 H 4.97 9 CH<sub>3</sub>CO 39.82  
Gef. C 55.12 H 5.06 CH<sub>3</sub>CO 39.41

*Synthet. Palasitrin. 6-Hydroxy-2-[3'.4'-dihydroxy-benzal]-cumaranon-(3)-di- $\beta$ -D-glucosid-(6.3') (IV):* 0.2 g Nonaacetyl-palasitrin wurden nach ZEMPLÉN<sup>9)</sup> mittels Natriummethylats in absol. Methanol verseift, danach mittels einiger Tropfen Eisessigsäure bis  $p_H$  6.5 angesäuert und zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde in 5–6 ccm Wasser gelöst, mit Tierkohle behandelt und filtriert. Nach 1 tägigem Stehenlassen wurden die orangefarbenen verwachsenen Blättchen filtriert und mit wenig Wasser gewaschen. Ausb. 0.08 g; Schmp. nach einer weiteren Umkristallisation aus Wasser: 199–200°, jedoch wird das Kristallwasser bereits bei 120–125° unter Sintern abgegeben. Der Zersetzungspunkt bei 225–228° ist sehr charakteristisch. Lit.-Schmp.<sup>9)</sup>: 199–200°.

$C_{27}H_{30}O_{15} \cdot H_2O$  (612.5) Ber. C 52.94 H 5.27 H<sub>2</sub>O 2.94  
Gef. C 52.58 H 5.36 H<sub>2</sub>O 2.82

*Hydrolyse des Nonaacetyl-palasitrins:* 0.0795 g Nonaacetyl-palasitrin wurden zuerst, wie oben bereits beschrieben, nach ZEMPLÉN<sup>9)</sup> verseift, danach wurde die erhaltene dunkelrote Lösung (Gesamtvolumen 20 ccm) mit 2 ccm konz. Salzsäure versetzt und 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Nach Abdestillieren des Methanols i. Vak. und 4tätigem Stehenlassen schieden sich aus der wäßr. Lösung 0.0142 g rohes 6.3'.4'-Trihydroxy-auron (II)<sup>4)</sup> ab. Die Mutterlauge wurde 6 mal mit Äther/Äthylacetat (1:1) extrahiert, wobei weitere 0.0187 g rohes Trihydroxyauron erhalten wurden. Gesamtausbeute: 0.0329 g (ber.: 0.0361 g). Nach Umkristallisation aus Wasser schmolz das Aglykon bei 301–302°; Lit.: 301–303°<sup>4)</sup>, 282 bis 290°<sup>10)</sup>, mit authent. Substanz ergab das Aglykon keine Schmelzpunktsdepression. Die Menge der bei der Hydrolyse entstandenen Glucose in der wäßrigen Mutterlauge betrug, berechnet aus der optischen Drehung: 0.0457 g (Theorie: 0.0482 g).

Zur weiteren Charakterisierung des Palasitrins wurde endlich in einem Beckmanschen Spektrophotometer, Typ DU, in 10<sup>-5</sup> mol. Verdünnung das bisher noch unbekannte UV-Spektrum aufgenommen. Maxima: 255 und 395 m $\mu$ , Minima: 235 und 300 m $\mu$ .

\*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

<sup>9)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1705 [1923].

<sup>10)</sup> M. SHIMOKORIYAMA und S. HATTORI, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1900 [1953].