

# NATÜRLICHE POLYHYDROXY-BENZALCUMARANONE (AURONE) UND IHRE GLUCOSIDE\*

Von

L. FARKAS und L. PALLOS

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 26. Oktober 1959)

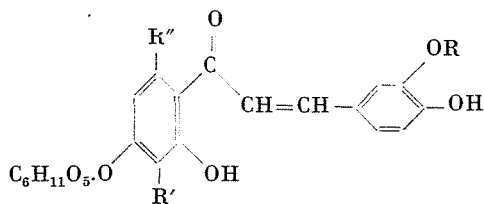
Mit der Synthese des 2-(Benzal)-cumaranon-(3) oder Aurons befaßten sich erstmalig Ende des vorigen Jahrhunderts BRÜLL und FRIEDLÄNDER [1]. In der Natur wurde das Auron zuerst im Jahre 1943 durch GEISSMAN und HEATON [2] in den Kelchblättern der Blüten von *Coreopsis grandiflora* Nutt. (Familie Compositae), usw. in Form eines Glucosids aufgefunden, dessen Struktur mit der des 6,3',4'-Trihydroxy-7-methoxyauron-glucosids-(6) identifiziert wurde. Dasselbe Glucosid kommt gemeinsam mit anderen natürlichen Farbstoffen auch in den Blüten von *Coreopsis lanceolata* und *saxicola* (3) vor.

Bis zum heutigen Tage wurden durch Forscher, die auf diesem Gebiete arbeiten, weitere 5 Auronglucoside aus den Kelchblättern verschiedener blütentragender Pflanzen isoliert, usw. aus den Blüten von *Oxalis cernua* Thumb. das 4,6,3',4'-Tetrahydroxyauron-glucosid [4], das Cernuosid [4], aus den Blüten von *Antirrhinum majus* das 6-glucosid desselben Aurons, das Aureusin [5], aus den Blüten der gelben Dahlie [6] sowie von *Cosmos sulphureus* [3], *Coreopsis maritima* [7], *Coreopsis gigantea* [7] und *Bidens laevis* [8] das 6,3',4'-Trihydroxyauron-glucosid-(6) oder Sulfurein, aus den Blüten von *Butea frondosa* [9] das 6,3'-Diglucosid desselben Aurons, das Palasitrin und endlich aus den Blüten von *Coreopsis gigantea* [8] und *Coreopsis tinctoria* das 6,7,3',4'-Tetrahydroxyauron-glucosid-(6) oder Maritimein.

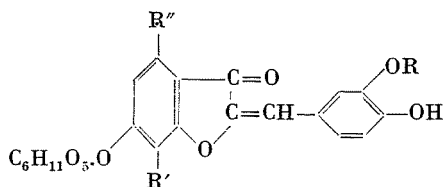
Von diesen Auronglucosiden kommen vier in den Blüten der erwähnten Pflanzen gemeinsam mit den Chalkonglucosiden der entsprechenden Struktur vor. Die Zusammenhänge sind aus der Tabelle (S. 74) zu ersehen.

SHIMOKORIYAMA und HATTORI [11] konnten das Coreopsin mit Hilfe des Enzyms »Chalkonase«, bzw. durch Kochen mit einer Natriumbikarbonatlösung in Gegenwart von Luftsauerstoff in Sulfurein umwandeln. PURI und SESHARDI [9] gelangten vom Isobutrin durch Bromierung und darauffolgende Behandlung mit Alkali zum Palasitrin. Diese Tatsachen erklären das gemein-

\* Vorgetragen auf dem Symposium für natürliche Stoffe des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, November 1959.



Chalkonglucosid



Auronglucosid

Substituenten	Chalkonglucosid	Auronglucosid
R = R' = R'' = H	Coreopsin	Sulfurein
R = Glukosyl, R' = R'' = H	Isobutrin	Palasitrin
R = R'' = H, R' = OH	Marein	Maritimein
R = R'' = H, R' = OCH <sub>3</sub>	Lanceolin	Leptosin

same Vorkommen und bilden Anhaltspunkte für die Erforschung der Biogenese obiger Chalkone und Aurone.

Aurone lassen sich aus Hydroxycumaranon und Protocatehualdehyd durch alkalische oder mineralisaure Kondensation in alkoholischer oder essigsaurer Lösung darstellen. Bei diesen Verfahren muß man jedoch alle freien Hydroxylgruppen oder einen Teil derselben schützen, um das gewünschte Auron zu erhalten. Noch schwieriger liegen die Verhältnisse bei den Auronglucosiden. Als erste synthetisierten GEISSMAN und MOJÉ [12] ein Auronglucosid, indem sie das 6-Hydroxy-7-methoxy-3', 4'-dibenzoyloxyauron in acetonischer Lösung und in Gegenwart von wenig Lauge mit Acetobromglucose kuppelten; aus dem Produkt erhielten sie durch Verseifen mit methanolischem Ammoniak bei 0° das Leptosin in sehr geringer Ausbeute.

Derselbe Weg wurde von uns im Falle des Sulfureins untersucht. Wir versuchten, das 6-Hydroxy-3',4'-dibenzoyloxyauron in alkoholischer Lauge zu kuppeln. Auch wir erhielten ein schwer zu reinigendes Zwischenprodukt, aus dem das Sulfurein nur in sehr bescheidener Ausbeute gewonnen werden konnte.

Die Synthese des Sulfureins wurde von ZEMPLÉN, MESTER und PALLOS [13] auf einem anderen Wege versucht. Diese Forscher kondensierten das

6-Hydroxycumaranon-glucosid-(6) in alkoholischer Lösung und in Gegenwart von 20 proz. Kalilauge mit Protocatechualdehyd. Das so erhaltene Produkt schmolz doch um 100° höher als das natürliche Produkt und enthielt überdies kein Kristallwasser. Durch die Untersuchungen von SHIMOKORIYAMA [14] wurden wir darauf aufmerksam gemacht, daß dieses Produkt mit dem natürlichen nicht identisch sein kann, was wir dann auch durch Vergleich mit einer uns überlassenen authentischen Probe zweifelfrei feststellen konnten. Dies machte die Ausarbeitung einer neuen Synthese notwendig. Als erstes wurde die Kondensation in essigsaurer Lösung in Gegenwart von konz. Salzsäure versucht, doch ergab dies wieder ein schwer zu reinigendes Produkt, so daß auch dieses Verfahren nicht als endgültige Lösung des Problems angesehen werden konnte.

Ein sehr merkwürdiges Resultat wurde bei der Kondensation des entsprechenden Cumaranon-glucosids mit Protocatechualdehyd in Gegenwart von Acetanhydrid erzielt. Nach 3–6 stündiger Reaktion wurde beim Eingießen in Wasser das total acetylierte Derivat des entsprechenden Auron-glucosids abgeschieden. Aus diesem gut isolierbaren Produkt konnte durch die ZEMPLÉNSche Verseifung [15] das Auronglucosid leicht gewonnen werden.

Auf diesem Wege wurde das in der vorstehenden Tabelle angegebene Sulfurein und Palasitrin dargestellt. Unser Verfahren führt also im Falle sowohl von Mono- als auch Diglucosiden zu guten Resultaten.

Auf ähnlichem Wege wurde das Aglykon des Maritimeins, das Maritimetin, sowie das des Aureusins, das Aureusidin, durch Kondensation von 6,7- bzw. 4,6-Dihydroxycumaranon mit Protocatechualdehyd in Acetanhydrid dargestellt. Die gewonnenen Verbindungen wurden in Form ihres Tetramethyl- und Tetraacetylderivates identifiziert.

Abschließend kann festgestellt werden, daß auf dem oben skizzierten Wege Auronglucoside dargestellt werden können, sofern die Synthese der entsprechenden, in der Literatur noch unbekanntem Cumaranon-glucoside gelöst werden kann.

Für die Unterstützung unserer Arbeit sei der Ungarischen Akademie der Wissenschaften und Herrn Prof. Dr. DÉNES BEKE auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen. Bei der Ausführung der Versuche standen uns die Herren Ing.-Chem. ZOLTÁN PAÁL und Stud.-Chem. GYÖRGY HIDASI bei.

### Zusammenfassung

Kondensation des 6-Hydroxycumaranon- $\beta$ -D-glucosid-(6)-tetraacetats mit Protocatechualdehyd führt zum 6-Hydroxy-2-[3',4'-diazetoxybenzal-cumaranon-(3)]- $\beta$ -D-glucosid-(6)-tetraacetat. Das nach der ZEMPLÉNSchen Methode gewonnene Verseifungsprodukt dieses Benzalcumaranon-glucosids war in jeder Beziehung identisch mit dem aus *Cosmos sulfureus* C. isolierten Sulfurein.

Auf demselben Wege konnten Verfasser weiterhin das Palasitrin, ein Diglucosid von *Butea frondosa* darstellen. Die Struktur desselben wurde als die eines 6-Hydroxy-2-[3',4'-dihydroxybenzal-cumaranon-/3/]- $\beta$ -D-diglucosids-/6,3'/ festgelegt.

Endlich wiesen Verfasser die Struktur zweier weiterer natürlicher Aurone, nämlich die des Maritimetins und des Aureusidins durch Synthese nach.

## Literatur

1. BRÜLL, J. und FRIEDLÄNDER, P.: Ber. dtsch. chem. Ges. **30** 2976 (1897).
2. GEISSMAN, T. A. und HEATON, C. D.: J. Am. chem. Soc. **65** 677 (1943).
3. SHIMOKORIYAMA, M. und HATTORI, S.: J. Am. chem. Soc. **75** 1900 (1953).
4. LAMONICA, R. und MARINI-BETTÒLO, G. B.: Ann. di chim. **42** 496 (1952).
5. SEIKEL, M. K. und GEISSMAN, T. A.: J. Am. chem. Soc. **72** 5725 (1950).
6. NORDSTRÖM, C. G. und SWAIN, T.: Chem and Ind. 1953, 823.
7. GEISSMAN, T. A., HARBORNE, J. B., SEIKEL, M. K.: J. Am. chem. Soc. **78** 825 (1956).
8. HATTORI, S., SHIMOKORIYAMA, M. und OKA, K.: Bull. Soc. Chim. Biol. **38** 557 (1956).
9. PURI, B. und SESHADRI, T. R.: J. Chem. Soc. **77** 1589 (1955).
10. SHIMOKORIYAMA, M.: J. Am. chem. Soc. **79** 214 (1957).
11. SHIMOKORIYAMA, M. und HATTORI, S.: J. Am. chem. Soc. **75** 2277 (1953).
12. GEISSMAN, T. A. und MOJÉ, W.: J. Am. chem. Soc. **73** 5765 (1951).
13. ZEMPLÉN, G. MESTER, L. und PALLOS, L.: Acta chim. Acad. Sci. Hung. **12** 259 (1957).
14. SHIMOKORIYAMA, M.: Privatmitteilung, 1958.
15. ZEMPLÉN, G. und KUNZ, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **56** 1705 (1923).

L. FARKAS }  
L. PALLOS } Budapest, XI., Gellért tér 4, Ungarn.