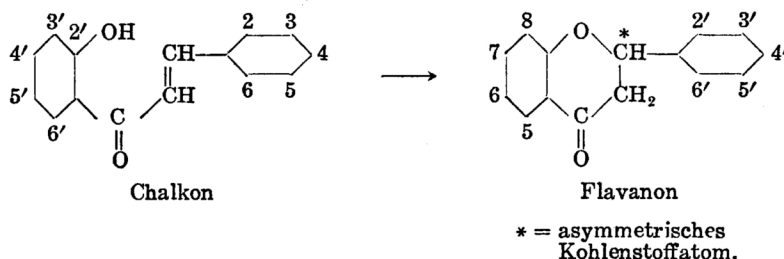


Asymmetrische Synthese. II. Asymmetrische Synthese von Oxy-flavanon aus Oxy-chalkon⁽¹⁾.

Von Haruo TATSUTA.

(Eingegangen am 18. Juli 1941.)

In einer früheren Mitteilung berichten S. Fujise und H. Sasaki⁽²⁾ über die asymmetrische Synthese von *d*-Diacetyl-matteucinol (6,8-Dimethyl-5,7-diacetoxy-4'-methoxy-flavanon) aus 2', 4', 6'-Triacetoxy 3', 5'-dimethyl-4-methoxy-chalkon. In der vorliegenden Mitteilung möchte ich über die Resultate der asymmetrischen Synthesen von 7-Oxyflavanon, 5,7-Dioxy-flavanon und Homoeriodictyol (5, 7, 4'-Trioxy-3'-methoxy-flavanon) aus dem entsprechenden Oxy-chalkon (bzw. Acetoxy-chalkon) berichten.



Über die Bedingungen der Umwandlung von Oxy-chalkon in optisch-aktives Oxy-flavanon spielten die Zusatzmenge der optisch-aktiven Säure (*d*-Camphersulfonsäure), die Reaktionstemperatur und die Dauer der Erhitzung eine wichtige Rolle.

Glücklicherweise ist mir die Isolierung der optisch-aktiven Oxyflavanone aus den entsprechenden Oxy-chalkonen gelungen.

S. Fujise und A. Nagasaki⁽³⁾ haben schon über die Spaltung von

(1) Diese Mitteilung wurde schon auf Japanisch berichtet. *J. Chem. Soc. Japan*, **61** (1940), 1048.

(2) S. Fujise und H. Sasaki, *J. Chem. Soc. Japan*, **59** (1938), 440; *Ber.*, **71** (1933), 341.

(3) S. Fujise und A. Nagasaki, *J. Chem. Soc. Japan*, **57** (1936), 1245; *Ber.*, **69** (1936), 1893.

d,l-7-Oxy-flavanon in die Antipoden mittels *l*-Methoxy-acetylchlorids berichtet. Sie erhielten *d*-7-Oxy-flavanon vom Schmp. 181–182°C., $[\alpha]_D^{25} + 33.3^\circ$. Der Drehungswert meiner Substanz ist nahezu der gleiche, daher tritt wahrscheinlich bei meinem Versuche eine fast 100%ige asymmetrische Synthese ein.

Die niedrige Drehungswert von *d*-5,7-Dioxy-flavanon und *d*-Homoeeriodictyol verursacht die Mischentstehung der Racematen. Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die asymmetrische Synthese vielmehr von der Reaktionstemperatur und der Zeitdauer abhängig ist, als von der Menge der *d*-Camphersulfonsäure.

opt.-aktiv. Oxy- flavanone	Chalkon g.	Alkohol c.c.	<i>d</i> -Cam- pher- sulfon- säure g.	Temper- ature °C.	Zeit (Std.)	Schmp. °C.	$[\alpha]_D$ (in Dioxan)
<i>d</i> -7-Oxy- flavanon	2',4'-Dioxy- chalkon						
Nr. 1	1.0	12	0.30	115–120°	66	180–181°	$[\alpha]_D^{10} + 29.3^\circ$
Nr. 2	1.2	14	0.30	93–100° 115–120°	48 24	187°	$[\alpha]_D^{15} + 5.6^\circ$
Nr. 3	1.0	12	0.06	113–117°	48	186.5–187°	$[\alpha]_D^{15} + 0.9^\circ$
<i>d</i> -5,7-Oxy- flavanon	2',4',6'-Tri- acetoxy- chalkon						
Nr. 1	1.0	18	0.30	115–120°	66	190°	$[\alpha]_D^{10} + 9.8^\circ$
Nr. 2	1.0	18	0.037	112–119°	40	193.5–194°	$[\alpha]_D^{16} + 4.4^\circ$
Nr. 3	1.2	21	0.24	98–100°	48	190°	$[\alpha]_D = 0$
<i>d</i> -Homoeerio- dictyol	Acetoxy- chalkon (Schmp. 158°) ⁽⁴⁾						
Nr. 1	0.8	32	0.05	113–117°	48	224°	$[\alpha]_D^{16} + 8.0^\circ$
Nr. 2	0.6	24	0.12	98–100°	48	221°	$[\alpha]_D^{16} + 6.3^\circ$

Beschreibung der Versuche. (1) *d*-7-Oxy-flavanon. 2', 4'-Dioxy-chalkon und Alkohol wurden nach Zusatz von *d*-Camphersulfonsäure im Einschlussrohr mittels Ölbad erhitzt. Die Substanzmenge usw. wurden in der Tabelle angegeben. Die Farbe der Lösung wandelte sich von gelb zu hellrot um. Nach dem Erkalten wurde die Hauptmenge des Alkohols im Vacuum verjagt, die abgeschiedenen Krystalle wurden einmal mit wenig Alkohol und dann mehrmals mit Wasser gut gewaschen.

Die Krystalle zeigen nach dem Umlösen aus Alkohol (unter Zusatz von Entfärbungskohle) einen Schmp. von 180–181°C. (Schmp. des *dl*-7-Oxy-flavanons ist 189°C.). $[\alpha]_D^{10} + 29.3^\circ$ (in Dioxan). Gefunden: C, 74.74; H, 5.10. Berechnet für $C_{15}H_{12}O_8$: C, 75.0; H, 5.0%.

(2) *d*-5, 7-Dioxy-flavanon. 2', 4', 6'-Triacetoxy-chalkon (Schmp. 116°C.) wurde durch Acetylierung von 5, 7-Dioxy-flavanon mittels Essigsäureanhydrids und wasserfreien Natriumacetats gewonnen. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes geschah wie bei (1). Nach Beendigung der Reaktion roch die Lösung stark nach Essigester. Die rohen Krystalle wurden zuerst mit wenig Petroleumäther und Alkohol, dann mit viel Wasser gut gewaschen, sie wurden aus Alkohol umkrystallisiert und schmolzen bei 190°C. (*d,l*-5, 7-Dioxy-flavanon schmolz bei 203–204°C.) $[\alpha]_D^{20} + 9.8^\circ$ (in Dioxan). Gefunden: C, 70.29; H, 4.79. Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$: C, 70.3; H, 4.7%.

(3) *d*-Homoeriodictyol. Das Acetoxy-chalkon (Schmp. 158°C.)⁽⁴⁾ wurde aus Homoeriodictyol dargestellt. Die Aufarbeitung geschah wie bei (1) und (2).

Die gereinigten Krystalle schmolzen bei 224°C. (Das Racemat schmolz bei 224–225°C.). $[\alpha]_D^{20} + 8.0^\circ$ (in Dioxan). Gefunden: C, 63.38; H, 4.94. Berechnet für $C_{16}H_{14}O_6$: C, 63.6; H, 4.7%.

Es sei mir erlaubt, Herrn Prof. Dr. S. Fujise für seine liebenswürdige Anleitung zu dieser Arbeit meinen herzlichen Dank auszusprechen.

*Chemisches Institut, Wissenschaftl. Fakultät,
Tohoku Kaiserl. Universität, Sendai.*

(4) Der Verf. benutzte etwas unreinen Krystall.

Die reinste Krystalle schmolzen bei 163–164°C., vgl. Shinoda und Sato, *J. Pharm. Soc. Japan*, **49** (1929), 64.