

Die Konstitution der Harzphenole und ihre biogenetischen Zusammenhänge

XII *. Die Konfiguration des Phillygenols

JARL GRIPENBERG

Chemisches Laboratorium, Technische Hochschule Finnlands, Helsingfors, Finnland

Die in verschiedenen Arten von *Forsythia* und *Phillyrea* vorkommenden Glycoside Forsythin und Phillyrin geben bei der Hydrolyse die Aglycone Forsythigenol und Phillygenol, die nach der Annahme von Kunimine und Suzuki¹ wahrscheinlich identisch sind. Sosa² hat neuerdings gezeigt, dass das Glycosid von *Forsythia suspensa* Vahl. identisch ist mit dem Glycosid von *Phillyrea latifolia* L.³. Dadurch scheint die Annahme von Kunimine und Suzuki bestätigt zu sein und ich schlage vor die älteren Namen Phillyrin und Phillygenol für das Glycosid bzw. das Aglycon beizubehalten.

Kunimine und Suzuki nahmen weiter an, dass das Phillygenol in naher Beziehung zu Pinoresinol und Eudesmin stehe. Dies konnte von Kunimine und Wada⁴ durch Überführung des Methyläthers des Phillygenols in Pinoresinoldimethyläther bewiesen werden. Dadurch ist Phillygenolmethyläther ein Stereoisomeres des Pinoresinoldimethyläthers.

Die Angabe von Kaku, Ri und Hara⁵, dass Phillygenol bei der Methylierung ein Gemisch von Pinoresinoldimethyläther und Epipinoresinoldimethyläther gibt, ist wohl darauf zurückzuführen, dass sie die Spaltung des Glycosids mit verdünnter Säure vorgenommen haben, die eine teilweise Epimerisierung des Aglycons bewirkt hat.

Wie schon vor längerer Zeit von Erdtman⁶ hervorgehoben worden ist, kann ein Molekül mit der Struktur des Pinoresinoldimethyläthers in drei verschiedenen stereoisomeren Formen vorkommen, wovon zwei symmetrisch und eine unsymmetrisch sind. Für Pinoresinoldimethyläther ist ein symmet-

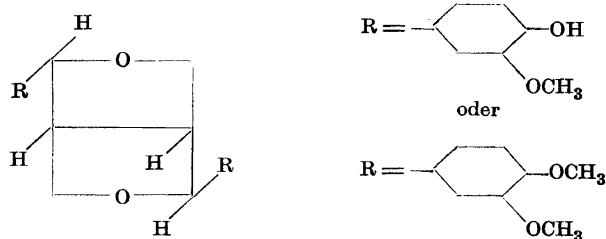
* XI Mitt. *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 82.

rischer Bau bewiesen ^{6, 7} und dem Phillygenolmethyläther käme danach entweder die andere symmetrische Form oder die unsymmetrische Form zu.

Durch freundliches Entgegenkommen von Herrn Dr. A. Sosa der mir eine kleine Menge Phillygenols zusandte, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt wird, bin ich nun in der Lage gewesen, einen endgültigen Beweis für die Konfiguration des Phillygenolmethyläthers zu führen.

Der Phillygenolmethyläther erwies sich nämlich als identisch mit dem Epipinoresinoldimethyläther, für welchen die unsymmetrische Konfiguration bewiesen ist ⁸. Diese Identität wurde durch Mischschmelzpunkt des Äthers sowie dessen Dibromderivats, welcher keine Depression gab, erwiesen. Leider konnten die Drehungen dieser beiden Substanzen nicht ermittelt werden.

Damit kommt dem Phillygenol die untenstehende Konfiguration zu,



wobei noch unentschieden bleibt, welcher der beiden unsymmetrisch gelagerten aromatischen Ringe die unmethylierte Hydroxylgruppe trägt.

VERSUCHSTEIL

Methylierung des Phillygenols

Entgegen der Angabe von Kaku, Ri und Hara ⁵ konnte die Methylierung des Phillygenols nicht mit Diazomethan bewirkt werden. Es wurde nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten.

150 mg Phillygenol wurden in etwas Methanol gelöst und mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert. Durch Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser und Extrahieren mit Äther wurden 86 mg des Methyläthers erhalten. Aus der alkalischen Mutterlauge konnte unverändertes Phillygenol mit Kohlendioxyd ausgefällt werden.

Der Phillygenolmethyläther hatte nach Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 129–129,5°. Der Mischschmelzpunkt mit Epipinoresinoldimethyläther (Schmp. 130–131°) war 129–130°.

Bromierung des Phillygenolmethyläthers

10 mg Phillygenolmethyläther wurden in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, bis die Farbe deutlich rot war. Das Chloroform wurde verdampft und der ölige Rückstand mit Methanol verrieben. Er kristallisierte sofort

und wurde aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. und Mischschmp. mit Dibromepipinoresinoldimethyläther 161—162°.

ZUSAMMENFASSUNG

Phillygenolmethyläther ist als identisch mit Epipinoresinoldimethyläther erkannt worden.

LITERATUR

1. Kunimine, S. und Suzuki, S. *J. Pharm. Soc. Japan* 58 (1938) 25.
2. Sosa, A. *Bull. soc. chim. biol.* 39 (1947) 918.
3. Kramer, A. *Bull. soc. chim. biol.* 15 (1933) 665.
4. Kunimine, S., und Wada, S. *J. Pharm. Soc. Japan* 58 (1938) 182.
5. Kaku, T., Ri., H., und Hara, N. *J. Pharm. Soc. Japan* 59 (1939) 248.
6. Erdtman, H. *Svensk Kem. Tid.* 48 (1936) 236.
7. Gripenberg, J. *Suomen Kemistilehti* B 19 (1946) 138.
8. Gripenberg, J. *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 82.

Eingegangen am 29. Mai 1949.