

28. Vindice DI VITTORIO — Sintesi e proprietà di alcuni 4-6-dimetossi-auroni.

Riassunto. — Vengono preparati 16 auronì 4-6-dimetossi-sostituiti, 6 dei quali non erano stati precedentemente descritti in letteratura e se ne determinano e discutono gli spettri di assorbimento nell'U.V.

Résumé. — On prépare 16 auronès 4-6-diméthoxy-substituées, dont 6 n'avaient pas encore été décrites dans la littérature; on en détermine et discute les spectres d'absorption dans l'U.V.

Summary. — Sixteen 4-6-dimethoxy-aurones have been prepared, six of which had not previously been described in the literature. Their U.V. absorption spectra have been determined and are discussed.

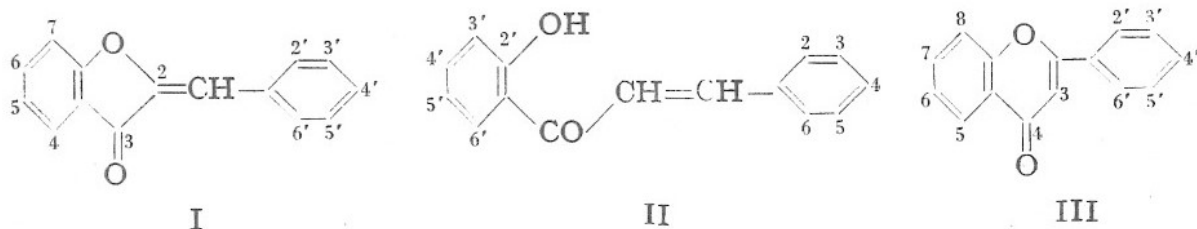
Zusammenfassung. — Es wurden 16 4-6-Dimethoxy-substituierte Aurone präpariert, von welchen 6 nicht in der vorangegangenen Literatur beschrieben sind, und die U.V. Spektren bestimmt und diskutiert.

GEISSMAN e HEATON ⁽¹⁾ per primi hanno dimostrato la presenza in natura di benzalcumaranoni [o auronì, secondo la terminologia introdotta da BATE-SMITH e GEISSMAN ⁽²⁾] isolando dai fiori di *Coreopsis grandiflora* il 6-glucoside del 3'-4'-6-triossi-7-metossi-aurone (leptosina).

Da allora vari altri auronì sono stati estratti da materiale vegetale: il 3'-4'-4'-6-tetraossi-aurone (aureusidina), che sotto forma di 4-glucoside (cernuoside) si trova nei fiori di *Oxalis cernua* ⁽³⁻⁴⁾ e sotto forma di 6-glucoside (aureusina) nei fiori di *Antirrhinum majus* ⁽⁵⁻⁶⁾; il 3'-4'-6-triossi-aurone (sulfuretina), che si trova nei fiori della variante gialla di *Dahlia* ⁽⁷⁾ e sotto forma di 6-glucoside (sulfureina) in *Cosmos sulphureus* ⁽⁸⁻¹¹⁾, in *Dahlia variabilis* ⁽⁹⁾, in *Coreopsis maritima* ⁽¹⁰⁾, in *Coreopsis gigantea* ⁽¹⁰⁾, in *Bidens laevis* ⁽¹¹⁾, mentre sotto forma di 3'-6-diglucoside (palasitrina) è presente nei fiori di *Butea frondosa* ⁽¹²⁾; il 3'-4'-6-7-tetraossi-aurone, che è stato isolato come 6-glucoside (maritimeina) dai fiori di *Coreopsis maritima*, *Coreopsis gigantea* ⁽¹⁰⁻¹³⁾ e *Coreopsis tinctoria* ⁽¹⁴⁾. La stessa leptosina, precedentemente ricordata, è stata trovata anche nei fiori di *Coreopsis lanceolata* e *Coreopsis saxicola* ⁽⁸⁾.

La presenza in natura di questi composti riveste un notevole interesse sia dal punto di vista chimico che da quello biologico; gli auronì (I)

hanno infatti una stretta analogia strutturale con altre antoxantine, e precisamente con i 2'-ossicalconi (II) e con i flavoni (III). Rispetto ai 2'-ossicalconi, gli auronì rappresentano un prodotto di deidrogenazione e ciclizzazione; dai flavoni, dei quali sono isomeri, differiscono invece per contenere un nucleo eterociclico pentatomico con un doppio legame extranucleare, anzichè il nucleo eterociclico esatomico del γ -pirone.



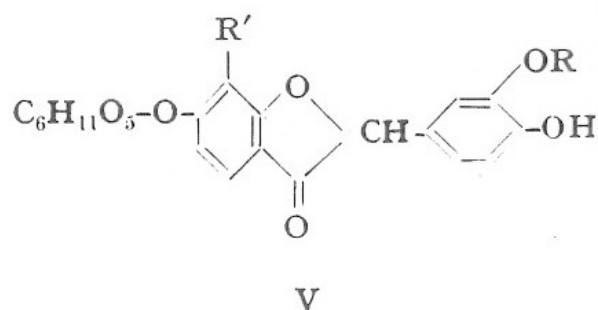
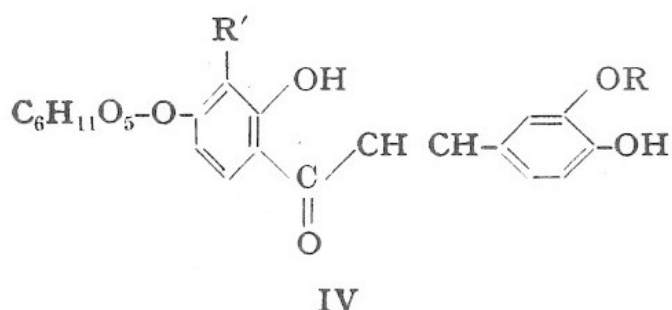
L'analogia strutturale fra calconi, flavoni ed auronì non è solo formale; dai calconi è possibile infatti in alcuni casi effettuare la ciclizzazione sia ad auronì che a flavoni. E' noto così che i 2'-ossi-calconi dànno luogo per azione del biossido di selenio ai corrispondenti flavoni ⁽¹⁵⁾ e per azione dell'acqua ossigenata generalmente ai 3-ossi-flavoni corrispondenti ⁽¹⁶⁾; con acqua ossigenata, però, i 2'-ossi-6'-metossi-calconi possono trasformarsi a seconda della temperatura di reazione in 3-ossi-flavoni ⁽¹⁷⁾ o in auronì ⁽¹⁸⁾.

In numerosi casi è stato anche possibile isomerizzare un aurone a flavone per mezzo del cianuro di potassio in soluzione alcoolica ⁽¹⁹⁾ e ossidare un aurone a 3-ossiflavone per azione dell'acqua ossigenata ⁽²⁰⁾. D'altra parte i 3-ossididroflavoni [che sono intermedi nella trasformazione con acqua ossigenata dei 2'-ossicalconi in 3-ossiflavoni ⁽²¹⁾] dànno con alcali, accanto ai 3-ossiflavoni, gli idrati degli auronì corrispondenti (2-ossi-2-benzil-cumaranoni) ⁽²²⁾.

All'analogia di struttura chimica fra calconi, flavoni ed auronì forse corrisponde anche un'analogia biogenetica. E' interessante in tal senso l'osservazione di SHIMOKORIYAMA e HATTORI ⁽²³⁾, i quali sono riusciti ad ossidare un glucoside di un calcone in quello di un aurone per mezzo di un enzima (calconasi) presente in *Cosmos sulphureus* ed in *Coreopsis lanceolata*.

Degno di nota è anche il fatto che frequentemente dalla stessa pianta si può isolare accanto all'aurone il 2'-ossi-calcone corrispondente (o il flavanone, che è un isomero del 2'-ossi-calcone, spesso con esso in equilibrio). Così in *Coreopsis grandiflora* accanto alla leptosina è stato isolato il 3'-4'-7-trioossi-8-metossi-flavanone ⁽¹⁾, in *Coreopsis lanceolata* ed in *Coreopsis saxicola* è stata ritrovata la leptosina e la lanceolina [4'-glucoside del 2'-4'-3-4-tetraossi-3'-metossi-calcone ⁽⁸⁾], in *Cosmos sulphureus* ⁽⁸⁻¹¹⁾, in *Dahlia variabilis* ⁽⁹⁾, in *Coreopsis maritima* ⁽¹⁰⁾, in *Coreopsis gigan-*

tea⁽¹⁰⁾, in *Bidens laevis*⁽¹¹⁾, accanto alla sulfureina la coreopsina (4'-glucoside del 2'-4'-3-4-tetraossicalcone), in *Butea frondosa* accanto alla palasitrina l'isobutrina [3-4'-diglucoside del 2'-4'-3-4-tetraossicalcone⁽¹²⁾], in *Coreopsis maritima*⁽¹⁰⁾, in *Coreopsis gigantea*⁽¹⁰⁾ e in *Coreopsis tinctoria*⁽¹⁴⁾ accanto alla maritimeina la mareina (4'-glucoside del 2'-3'-4'-3-4-pentaossicalcone).



Sostituenti	nella formula IV	nella formula V
R = H, R' = OCH ₃ :	Lanceolina	Leptosina
R = H, R' = H:	Coreopsina	Sulfureina
R = glucosio, R' = H:	Isobutrina	Palasitrina
R = H, R' = OH:	Mareina	Maritimeina

Le analogie strutturali e biogenetiche⁽²⁴⁾ tra calconi, flavoni ed auronì determinano nuovo interesse per questo ultimo gruppo di composti. Purtuttavia, comparativamente alle altre antoxantine, gli auronì descritti in letteratura sono in numero piuttosto esiguo, mentre appare che la loro diffusione in natura sia considerevole; la preparazione e la caratterizzazione di qualche nuovo termine appare perciò assai desiderabile. In questo lavoro si descrive appunto la sintesi di alcuni 4-6-dimetossi-auronì, di composti cioè strettamente correlati a due auronì naturali — la aureusina ed il cernuoside — ed anche ai 5-7-diossi-flavoni; questi ultimi sono infatti isomeri dei 4-6-diossi-auronì e rappresentano le antoxantine più frequentemente ritrovate in natura (per esempio la crisina, la luteolina, la quercetina).

I sedici auronì descritti in questo lavoro, sei dei quali preparati ora per la prima volta, sono tutti 4-6-dimetossi-sostituiti e differiscono tra loro per la posizione ed il numero degli altri sostituenti (ossidrili e metossili) contenuti nel nucleo benzenico adiacente al doppio legame. Oltre al composto non sostituito, cioè al 4-6-dimetossi-aurone, sono stati pre-

parati i tre derivati monoossi-sostituiti, i tre derivati monometossi-sostituiti, quattro derivati dimetossi-sostituiti, quattro derivati monoossi-monometossi-sostituiti, un derivato trimetossi-sostituito. Questa serie di composti si presta assai bene ad uno studio delle relazioni tra struttura e spettri di assorbimento nell'ultravioletto. Un precedente studio di GEISSMAN e HARBORNE ⁽²⁵⁾ aveva esaminato principalmente gli effetti esercitati sugli spettri degli auronì dalla sostituzione con ossidrili e metossili nel nucleo cumaranonico; i prodotti descritti nel presente lavoro si prestano invece ad un'indagine dell'effetto degli stessi gruppi sostituenti quando vengano introdotti nel nucleo benzenico adiacente al doppio legame.

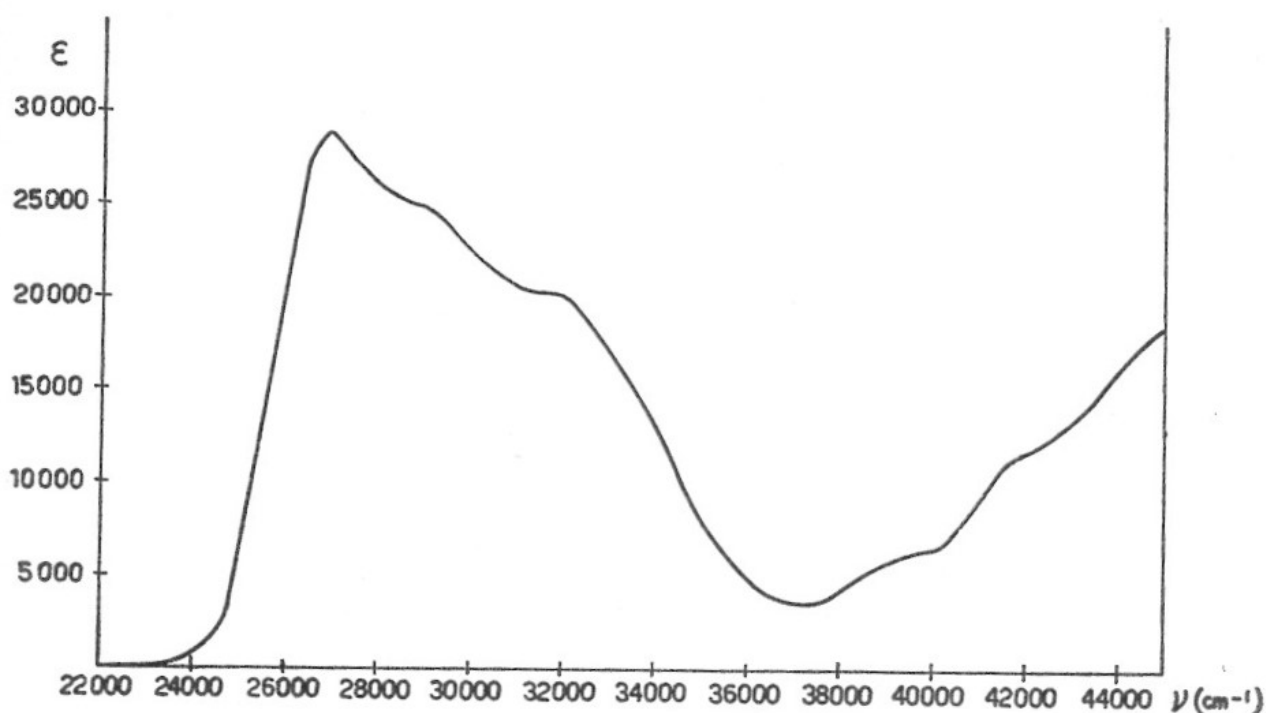


Fig. 1. - Spettro del 4-6-dimetossi-aurone.

L'esame dello spettro del 4-6-dimetossi-aurone (fig. 1) rivela, analogamente ad altri auronì ⁽²⁵⁾, l'esistenza di due distinte zone di assorbimento, una da 400 mμ a 270 mμ (25.000 a 37.000 cm⁻¹) ed una seconda che comincia in corrispondenza a quest'ultimo minimo e cresce rapidamente alle minori lunghezze d'onda (o maggiori frequenze).

Limitando l'osservazione alla prima zona si nota una larga banda nella quale si possono misurare un massimo e due flessi. La separazione media tra i massimi reperibili nella struttura è di circa 2400 cm⁻¹, ossia tale da indicare la banda come risultante probabilmente da un'unica transizione elettronica (larghezza della banda 4850 cm⁻¹).

Questa conclusione è avvalorata dallo spettro dei prodotti di monosostituzione (figg. 2-3).

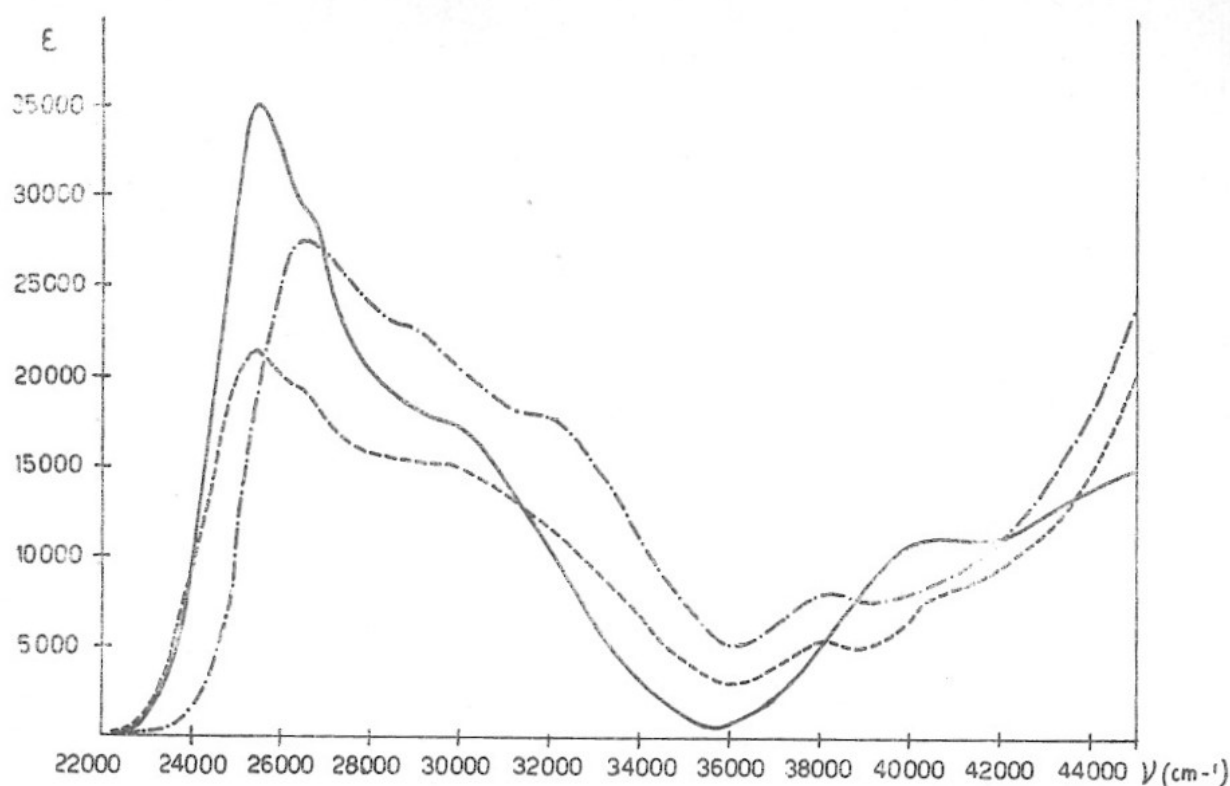


Fig. 2. - Spettri dei derivati monometossi-sostituiti.
 ---- Sostituzione in 2'; - · - · Sostituzione in 3'; — Sostituzione in 4'.

Nella tabella I, accanto ai dati relativi al 4-6-dimetossi-aurone, si riportano per ognuno dei derivati monosostituiti: a) la frequenza al massimo ed ai due flessi; b) il relativo ϵ ; c) la larghezza della banda

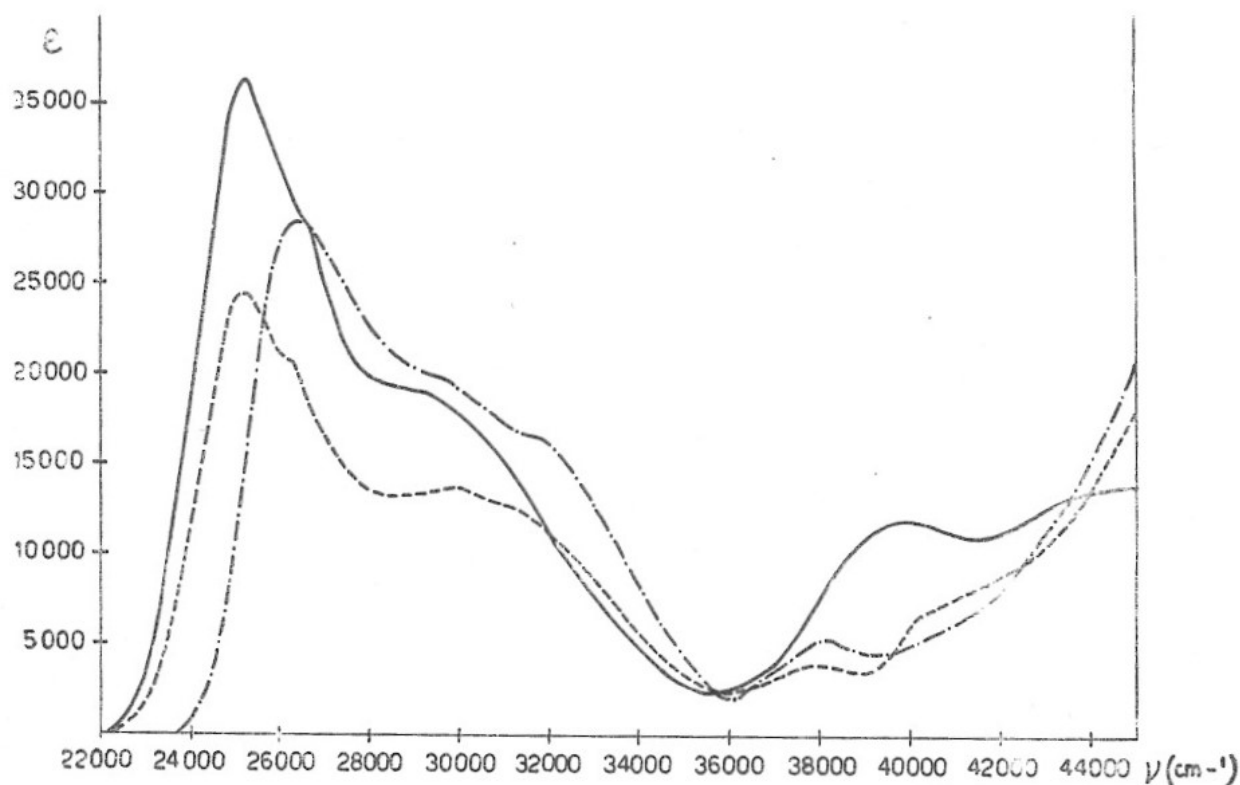


Fig. 3. - Spettri dei derivati monoossi-sostituiti.
 ---- Sostituzione in 2'; - · - · Sostituzione in 3'; — Sostituzione in 4'.

TABELLA I.

Composto	Frequenza (cm ⁻¹) (*)	ε	$\Delta \nu$	$\Delta \varepsilon$	Larghezza della banda (cm ⁻¹)
4-6-dimetossi-aurone	26900 ~ 29000 ~ 31750	28900 24750 20250			4850
4-6-2'-trimetossi-aurone	25450 ~ 26500 ~ 29850	21500 19250 15100	- 1450	- 7100	4400
4-6-3'-trimetossi-aurone	26500 ~ 29000 ~ 31750	27750 22750 17900	- 400	- 1150	5150
4-6-4'-trimetossi-aurone	25500 ~ 26650 ~ 29850	35250 29000 17500	- 1400	+ 1350	4350
4-6-dimetossi-2'-ossi-aurone	25200 ~ 26300 30050	24500 20750 13750	- 1700	- 4400	4850
4-6-dimetossi-3'-ossi-aurone	26400 ~ 29850 ~ 31750	23500 19000 16500	- 500	- 400	5350
4-6-dimetossi-4'-ossi-aurone	25250 ~ 26500 ~ 29250	36500 28500 19000	- 1650	+ 700	4000

(*) I flessi vengono indicati col segno ~ .

(distanza tra i due massimi vibrazionali estremi); d) lo spostamento verso il rosso (effetto batocromo) rispetto al 4-6-dimetossi-aurone; e) la variazione dell'intensità al massimo di assorbimento rispetto al 4-6-dimetossi-aurone.

Si rileva che l'effetto della introduzione di un sostituito nel sistema stirenico dell'aurone ha un effetto batocromo crescente nell'ordine meta < para < orto, comparabile con quello osservato nei 2'-, 3'- e 4'-ossi-auroni, per i quali si ha $\Delta \nu$ rispettivamente pari a -1550, -130 e -900 (*).

(*) I $\Delta \nu$ per questi tre composti sono calcolati dai valori di λ riportati nel lavoro di GEISSMAN e HARBORNE (25).

Questo effetto è tipico di quello che si osserva sulla prima banda dell'anello benzenico isolato per effetto della sostituzione simile. L'effetto sull'intensità è anch'esso dello stesso tipo: l'intensità cresce per effetto della para-sostituzione, diminuisce per effetto della orto-sostituzione, varia di poco, con tendenza a decrescere, nella meta-sostituzione. La polarizzazione prevalente della transizione è quella corrispondente alla direzione $1' \rightarrow 4'$.

I risultati ottenuti nel caso dei derivati mono-sostituiti possono servire per interpretare gli spettri dei derivati polisostituiti. In prima approssimazione, questo può farsi considerando che l'effetto risultante sui derivati polisostituiti sia la somma algebrica degli effetti di ciascun costituente.

Nella tabella II vengono riportati: la frequenza e l'intensità del massimo e dei due flessi, trovate sperimentalmente per ciascun derivato polisostituito, nonché la frequenza e l'intensità del massimo di assorbimento, calcolate apportando ai corrispondenti valori del 4-6-dimetossi-aurone ($\nu = 26.900$, $\epsilon = 28.900$) le correzioni ($\Delta \nu$ e $\Delta \epsilon$) ricavate dall'esame dei prodotti di monosostituzione.

Dall'esame di questi risultati si vede che la posizione del massimo di assorbimento dei derivati polisostituiti può essere prevista dal calcolo (somma algebrica delle variazioni dovute alle singole monosostituzioni corrispondenti) con sufficiente esattezza.

L'intensità invece, viene stimata con un'approssimazione che varia da composto a composto. Buona nel caso dei derivati disostituiti in para, discreta nei disostituiti adiacenti in $3'-4'$, per i sostituiti adiacenti orto ($2'-3'$) la previsione è soddisfacente solo nel caso del derivato 2'-ossi-3'-metossisostituito, mentre lo scarto maggiore si ha nel derivato 2'-3'-dimetossisostituito. Questo comportamento potrebbe forse essere dovuto a ragioni steriche, e cioè ad una riduzione della coniugazione tra il metossile in $2'$ e l'anello benzenico.

Un commento particolare è necessario nel caso dei derivati 2'-5'-disostituiti. Qui la banda a $24.500-25.000 \text{ cm}^{-1}$ ha un comportamento regolare rispetto alle previsioni, tuttavia la larghezza della banda e la separazione dal flesso successivo (ca. 5000 cm^{-1}) sembrano indicare uno « splitting » della transizione primitiva. Questo comportamento anomalo può forse spiegarsi con l'opposizione dei due sostituenti che renderebbe la coniugazione $2'-5'$ prevalente rispetto a quella $1'-4'$, cosicchè il sistema risultante andrebbe considerato più propriamente come un derivato dell'idrochinone anzichè come un derivato stirenico 2-5-disostituito.

TABELLA II.

Composto	ν osserv.	$\Delta \nu$ calc.	ν calc.	ε osserv.	$\Delta \varepsilon$ calc.	ε calc.
4-6-2'-3'-tetrametossi-aurone	26450 ~ 29400 ~ 31750	— 1850	25050	26000	— 8550	20350
4-6-3'-4'-tetrametossi-aurone	25200 ~ 26300 ~ 29 50	— 1800	25100	32500 25500 12750	+ 5200	34100
4-6-2'-4'-tetrametossi-aurone	24600 ~ 25650 ~ 28750	— 250	24050	32750	— 1050	27850
4-6-2'-5'-tetrametossi-aurone	24900 29600 ~ 31750	— 1850	25050	21250	— 8550	20350
4-6-3'-4'-5'-pentametossi-aurone	25400 ~ 26650 ~ 29000	— 2200	24700	29500 24750 18750	+ 4050	32950
4-6-3'-trimetossi-2'-ossi-aurone	25650 ~ 29400 ~ 31750	— 2100	24800	23750 17250 13750	— 5550	23350
4-6-3'-trimetossi-4'-ossi-aurone	24900 ~ 26300 30300	— 2050	24850	34750 24000 12750	+ 6450	35350
4-6-4'-trimetossi-3'-ossi-aurone	25150 ~ 26500 30200	— 1900	25000	36000 26250 15350	+ 5950	34850
4-6-5'-trimetossi-2'-ossi-aurone	24500 29750 ~ 31850	— 2100	24800	23350 19500 17000	— 5550	23350

I composti descritti in questa nota sono anche stati sottoposti a cromatografia su carta con il sistema alcool etilico-acqua (80:20). Gli R_F sono riportati nella Tabella III.

TABELLA III.

Composto	R_F
4-6-dimetossi-aurone	0,81
4-6-2'-trimetossi-aurone	0,79
4-6-3'-trimetossi-aurone	0,73
4-6-4'-trimetossi-aurone	0,66
4-6-dimetossi-2'-ossi-aurone	0,78
4-6-dimetossi-3'-ossi-aurone	0,74
4-6-dimetossi-4'-ossi-aurone	0,69
4-6-2'-3'-tetrametossi-aurone	0,80
4-6-3'-4'-tetrametossi-aurone	0,49
4-6-2'-4'-tetrametossi-aurone	0,67
4-6-2'-5'-tetrametossi-aurone	0,73
4-6-3'-4'-5'-pentametossi-aurone	0,61
4-6-3'-trimetossi-2'-ossi-aurone	0,69
4-6-3'-trimetossi-4'-ossi-aurone	0,56
4-6-4'-trimetossi-3'-ossi-aurone	0,59
4-6-5'-trimetossi-2'-ossi-aurone	0,72

PARTE SPERIMENTALE

La sintesi del 4-6-dimetossi-aurone e dei vari ossi e metossi derivati è stata effettuata mediante condensazione tra 4-6-dimetossi-cumaranone e aldeide benzoica o benzaldeidi sostituite. Il 4-6-dimetossi-cumaranone è stato preparato secondo FREUDENBERG e collaboratori (²⁶); le aldeidi erano prodotti del commercio, tranne la 2-ossi-5-metossi-benzaldeide, preparata secondo RUBENSTEIN (²⁷), la 3-ossi-4-metossi-benzaldeide, preparata secondo il metodo di ROBINSON (²⁸), la 3-4-5-trimetossi-benzaldeide, preparata secondo il metodo di SLOTTA e HEWLER (²⁹).

Le condensazioni sono state realizzate usando tre diversi metodi.

A) CONDENSAZIONE IN PRESENZA DI ACIDO CLORIDRICO.

In 6 cm³ di alcool metilico assoluto si sciolgono mg 100 di 4-6-dimetossi-cumaranone e la quantità stechiometrica di aldeide, aumentata del 20% circa. Alla soluzione si aggiunge 0,1 cm³ di acido cloridrico concentrato. La miscela viene mantenuta per 24 ore in termostato a 37°

e per altre 24 ore a 5°. Si forma così un precipitato costituito da un prodotto abbastanza puro, che si filtra e ricristallizza in solvente adatto.

B) CONDENSAZIONE CON IDRATO SODICO ACQUOSO AL 45%.

Milligrammi 100 di 4-6-dimetossi-cumaranone vengono sciolti in 2 cm³ di alcool etilico e 0,5 cm³ di idrato sodico acquoso al 45%. Si aggiunge una soluzione in 2 cm³ di alcool etilico del doppio della quantità stechiometrica di aldeide e si aggiungono infine 2,5 cm³ di soda al 45%. Dopo 18-24 ore a 37°, si diluisce con 5 cm³ di acqua e si acidifica con 5 cm³ di HCl diluito 1:1. Si forma un voluminoso precipitato che si raccoglie su filtro; si lava con molta acqua, poi con 5 cm³ di alcool etilico ed infine con 2 cm³ di etere. Si ricristallizza in solvente adatto.

C) CONDENSAZIONE IN PRESENZA DI IDRATO SODICO DILUITO.

Questo metodo è stato usato per la condensazione con l'aldeide benzoica non sostituita.

Milligrammi 100 di 4-6-dimetossi-cumaranone vengono sciolti in 2-3 cm³ di alcool etilico; nello stesso volume di alcool etilico vengono sciolti mg 70 di aldeide benzoica. Si uniscono le soluzioni e si aggiunge 1 cm³ di idrato sodico acquoso al 10%. Si ottiene così quasi immediatamente una separazione di aghetti quasi incolori. Si lascia a temperatura ambiente per 24 ore, si filtra, si lava con acqua e con poco alcool e si ricristallizza dall'alcool etilico.

METILAZIONI.

Alcuni 4-6-dimetossi-auroni metossi-sostituiti sono stati preparati metilando l'analogo composto ossi-sostituito, mediante il seguente metodo:

Milligrammi 50 del composto da metilare vengono sospesi in 15 cm³ di acetone secco e g 1 di K₂CO₃ anidro. Si aggiungono 0,2 cm³ di solfato dimetilico secco. Si scalda su b. m. con refrigerante a ricadere per 8-10 ore. Si filtra per separare la soluzione acetonica dai sali inorganici e si evapora l'acetone a secco su b.m. Il residuo viene lavato ripetutamente con acqua, essiccato e ricristallizzato da solvente adatto.

4-6-Dimetossi-aurone

E' stato usato il metodo C). Dopo ricristallizzazione dall'alcool etilico, si ottengono degli aghetti appena colorati in giallo chiaro, che fondono a $152-53^{\circ}$ (*). Il punto di fusione riportato in letteratura è $150-152^{\circ}$ (³⁰), 153° (³¹).

4-6-Dimetossi-2'-ossi-aurone

Si condensano 4-6-dimetossi-cumaranone e aldeide salicilica secondo il metodo B). Il prodotto cristallizza dall'acido acetico in aghi giallo-arancione che iniziano a decomporsi a 230° e che fondono a $256-260^{\circ}$.

All'analisi ha dato:

	trov. % :	C 68,21;	H 4,96;
per $C_{17}H_{14}O_5$	calc. :	68,45;	4,69.

4-6-Dimetossi-3'-ossi-aurone

Vengono fatti condensare 4-6-dimetossi-cumaranone e 3-ossi-benzaldeide, usando il metodo B). Si cristallizza il prodotto dall'alcool etilico e si ottengono degli aghi gialli che fondono a $218-220^{\circ}$. Il punto di fusione riportato in letteratura è $214-215^{\circ}$ (⁶).

4-6-Dimetossi-4'-ossi-aurone

Vengono fatti condensare, usando il metodo A), 4-6-dimetossi-cumaranone e p-ossi-benzaldeide. Il prodotto cristallizza da alcool etilico in sottili aghi gialli la cui decomposizione inizia a $250-255^{\circ}$ e che fondono a $275-278^{\circ}$. Il punto di fusione riportato in letteratura è 274° (⁶).

4-6-2'-Trimetossi-aurone

Si ottiene metilando il 4-6-dimetossi-2'-ossi-aurone. Il prodotto cristallizza dall'alcool etilico in aghi giallo chiaro che iniziano a sublimare a 190° in aghetti sottilissimi che fondono a $214-216^{\circ}$.

All'analisi ha dato:

	trov. % :	C 69,21;	H 5,29;
per $C_{18}H_{16}O_5$	calc. :	69,23;	5,13.

(*) Tutti i punti di fusione sono stati determinati con un apparecchio di Koffler.

4-6-3'-Trimetossi-aurone

Il prodotto, che viene ottenuto metilando il 4-6-dimetossi-3'-ossi-aurone, cristallizza dall'alcool etilico in aghetti quasi bianchi che fondono a 190-91°.

All'analisi ha dato:

	trov. % :	C 69,42;	H 5,12;
per $C_{18}H_{16}O_5$	calc. :	69,23;	5,13.

4-6-4'-Trimetossi-aurone

Viene ottenuto condensando, secondo il metodo A), 4-6-dimetossi-cumaranone con aldeide anisica. Il prodotto cristallizza dall'alcool etilico in cristalli giallo chiaro che fondono a 169-70°. Il punto di fusione riportato in letteratura è 166°,5-167°,5 (¹⁸).

4-6-3'-Trimetossi-2'-ossi-aurone

Condensando secondo il metodo B) 4-6-dimetossi-cumaranone con aldeide 2-ossi-3-metossi-benzoica, si ottiene un prodotto che cristallizza dall'acido acetico in aghetti gialli che si decompongono durante il riscaldamento, diventando arancioni, per fondere a 229-231°.

All'analisi ha dato:

	trov. % :	C 65,59;	H 5,18;
per $C_{18}H_{16}O_6$	calc. :	65,85;	4,88.

4-6-2'-3'-Tetrametossi-aurone

Mediante metilazione del 4-6-3'-trimetossi-2'-ossi-aurone, si ottiene un prodotto che cristallizza dall'alcool etilico diluito in aghi gialli molto chiari, che fondono a 166-68°. Il punto di fusione riportato in letteratura è 166° (³¹).

4-6-2'-4'-Tetrametossi-aurone

Si fa condensare, secondo il metodo B), il 4-6-dimetossi-cumaranone con aldeide 2-4-dimetossibenzoica; si ottiene un prodotto che cristallizza dall'acido acetico in agglomerati gialli composti di cristallini che verso 205° sublimano parzialmente in lunghi aghi sottilissimi che fondono a 211-212°. Il punto di fusione riportato in letteratura è 209° (³¹).

4-6-3'-Trimetossi-4'-ossi-aurone

Si è usato il metodo A), facendo condensare 4-6-dimetossi-cumaranone con aldeide vainiglica. Il composto cristallizza dal diossano in aghi

giallo-arancione che fondono a 238-240°. In letteratura vengono riportati i seguenti punti di fusione: 238-40° (4) e 232-33° (6).

4-6-4'-Trimetossi-3'-ossi-aurone

E' stato preparato come il composto precedente, ma con aldeide isovainiglica. Cristallizzando da alcool etilico, si ottengono dei cristalli gialli che fondono a 199°. In letteratura vengono riportati i seguenti punti di fusione: 198-99° (4) e 190° (6).

4-6-3'-4'-Tetrametossi-aurone

Si ottiene condensando, secondo il metodo B), 4-6-dimetossi-cumaranone con aldeide veratrica. Il prodotto cristallizza dall'alcool etilico in aghetti giallo verdastri che fondono a 173-74°. In letteratura viene riportato come punto di fusione 175° (31).

4-6-5'-Trimetossi-2'-ossi-aurone

Vengono fatti condensare, usando il metodo B), 4-6-dimetossi-cumaranone e aldeide 2-ossi-5-metossi-benzoica. Il prodotto ottenuto cristallizza dall'acido acetico in aghetti giallo-arancione che fondono decomponendosi a 285-90°.

All'analisi ha dato:

	trov. % :	C 66,06;	H 4,95;
per C ₁₈ H ₁₆ O ₆	calc. :	65,85;	4,88.

4-6-2'-5'-Tetrametossi-aurone

Metilando il 4-6-5'-trimetossi-2'-ossi-aurone, si ottiene un composto che cristallizza dall'acetone in aghi gialli che fondono a 219-21°.

All'analisi ha dato:

	trov. % :	C 66,95;	H 5,41;
per C ₁₉ H ₁₈ O ₆	calc. :	66,66;	5,26.

4-6-3'-4'-5'-Pentametossi-aurone

Adoperando il metodo B) vengono fatti condensare 4-6-dimetossi-cumaranone con aldeide 3-4-5-trimetossi-benzoica. Si ottiene un composto che cristallizza dall'acido acetico in aghetti color crema che a caldo diventano gialli, fondendo a 215-16°. Il punto di fusione riportato in letteratura è 214-16° (32).

SPETTRI DI ASSORBIMENTO.

Gli spettri sono stati eseguiti con spettrofotometro registratore Cary, modello XI usando celle di quarzo da cm 1. I composti erano disciolti in alcool etilico al 93%, alla concentrazione $4 \cdot 10^{-5}$ M.

CROMATOGRAFIE SU CARTA.

Le cromatografie sono state eseguite su carta Whatman N. 1 usando come solvente alcool etilico all'80%, con sviluppo discendente alla temperatura di 25°. I fogli venivano equilibrati per una notte e sviluppati per 11-12 ore. La posizione delle macchie sulla carta era rivelata per mezzo di luce U.V. ottenuta da una lampada germicida della General Electric Company e filtrata con filtro N. 9863 della Corning Glass Works.

RINGRAZIAMENTI. - Ringrazio il Prof. BALLIO A. e il Dr. PAOLONI L. per i preziosi consigli e suggerimenti ricevuti e le proficue discussioni avute nel corso del presente lavoro.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Centro Internazionale di Chimica Microbiologica.

BIBLIOGRAFIA -

- (¹) J. Am. Chem. Soc., 65: 677 (1943).
- (²) Nature, 167: 688 (1951).
- (³) BALLIO A., DITTRICH S. e MARINI-BETTÒLO G. B. - Gazz. chim. ital., 83: 224 (1953).
- (⁴) BALLIO A. e MARINI-BETTÒLO G. B. - Gazz. chim. ital., 83: 1319 (1953).
- (⁵) SEIKEL M. K. e GEISSMAN T. A. - J. Am. Chem. Soc., 72: 5725 (1950).
- (⁶) GEISSMAN T. A. e HARBORNE J. B. - J. Am. Chem. Soc., 77: 4622 (1955).
- (⁷) NORDSTRÖM C. G. e SWAIN T. - Chemistry & Industry, 823 (1953).
- (⁸) SHIMOKORIYAMA M. e HATTORI S. - J. Am. Chem. Soc., 75: 1900 (1953);
GEISSMAN T. A. e JURD L. - J. Am. Chem. Soc., 76: 4475 (1954).
- (⁹) NORDSTRÖM C. G. e SWAIN T. - Arch. Biochem. Biophys., 60: 329 (1956).
- (¹⁰) GEISSMAN T. A., HARBORNE J. B. e SEIKEL M. K. - J. Am. Chem. Soc., 78: 825 (1956).
- (¹¹) HATTORI S., SHIMOKORIYAMA M. e OKA K. - Bull. Soc. Chim. Biol., 38: 557 (1956).
- (¹²) PURI B. e SESHADRI T. R. - J. Chem. Soc., 1589 (1955).
- (¹³) HARBORNE J. B. e GEISSMAN T. A. - J. Am. Chem. Soc., 78: 829 (1956).
- (¹⁴) SHIMOKORIYAMA M. - J. Am. Chem. Soc., 79: 214 (1957).
- (¹⁵) MAHAL H. S., RAI H. S. e VENKATARAMAN K. - J. Chem. Soc., 866 (1935).
- (¹⁶) ALGAR J. e FLYNN J. P. - Proc. Roy. Irish Acad., B 42, I (1934).
- (¹⁷) PHILBIN E. M., SWIRSKY J. e WHEELER T. S. - Chemistry & Industry, 1018 (1956).
- (¹⁸) GEISSMAN T. A. e FUKUSHIMA D. K. - J. Am. Chem. Soc., 70: 1686 (1948); cfr. anche SESHADRI T. R. e Coll. - Proc. Indian Acad. Sci., 30: 120 (1949); 37: 703 (1953).
- (¹⁹) FITZGERALD D. M., PHILBIN E. M. e WHEELER T. S. - Chemistry & Industry, 130 (1952); J. Chem. Soc., 860 (1955).

- (20) FITZMAURICE W. E., O'SULLIVAN W. I., PHILBIN E. M., WHEELER T. S. e GEISSMAN T. A. - Chemistry & Industry, 632 (1955).
 - (21) MURAKAMI M. e IRIE T. - Chem. Zentr., II, 3653 (1935); REICHEL L. e STEUDEL J. - Ann., 553: 83 (1942).
 - (22) GRIPENBERG J. - Acta Chem. Scand., 7: 1323 (1953).
 - (23) SHIMOKORIYAMA M. e HATTORI S. - J. Am. Chem. Soc., 75: 2277 (1953).
 - (24) GEISSMAN T. A. e Coll. - Arch. Biochem. Biophys., 49: 368 (1954); 54: 72 (1955); 55: 389, 447 (1955).
 - (25) GEISSMAN T. A. e HARBORNE J. B. - J. Am. Chem. Soc., 78: 832 (1956).
 - (26) FREUDENBERG K., FIKENTSCHER H. e HARDER M. - Ann., 441: 157 (1925).
 - (27) J. Chem. Soc., 127: 1999 (1925).
 - (28) LOVECY A., ROBINSON R. e SUGASAWA S. - J. Chem. Soc., 817 (1930).
 - (29) Ber., 63: 3042 (1930).
 - (30) FRIEDLANDER P. e SCHNELL L. C. - Ber., 30: 2451 (1897).
 - (31) DUMONT H. e TAMBOR J. - Ber., 43: 1969 (1910).
 - (32) DEAN H. F. e NIERENSTEIN M. - J. Am. Chem. Soc., 47: 1676 (1925).
-