

Flavonoidok, XVI.*

A floracetofenon mono- és diglükozidjai és azok átalakítása kalkon, flavanon és florrhizin típusú glükozidokká

BOGNÁR REZSŐ, L. TÓKÉS ADRIENNE és HEINER FRENZEL**

A floracetofenon glükozidjai a flavanoid-glikozidok szintézise szempontjából alapvetően fontos vegyületek. Helyettesített aromás aldehidekkel a megfelelő kalkon-glikozidokká kondenzálhatók, amelyekből egyrészt hidrogénezéssel alacsonyabb oxidációs szintű florrhizin típusú glükozidok, másrészt gyűrűzárással az azonos oxidációfokú flavanon-glikozidok állíthatók elő. Ez utóbbiak ismert módszerekkel a magasabb oxidációs szintű flavanon-, flavonol-glikozidokká stb. alakíthatók át.

A floracetofenon-glikozidokkal megvalósítható flavonoid-glikozid-szintézisek azzal az előnnyel járnak, hogy így közvetlenül a flavonoid-aglikon-molekula A-gyűrűjébe kerül a glikozil-oxi-csoport és ezen az úton számos természetes glükozid szintetizálható. *Zemplén* és *Bognár* 1942-ben szintetizálták a különleges fiziológiai hatású, glukozuriát okozó florrhizint¹. Ezt a növényvilágban igen elterjedt glükozidot² először *De Koninck*³ izolálta még 1835-ben, de szerkezetét csaknem 100 évvel később tisztázták⁴.

Szintéziséhez ezek alapján a megfelelő 2-glikozil-floracetofenon-származékot kellett előállítani s ezt 4-hidroxi-benzaldehiddel kondenzálni, majd az így kapott naringenin-(kalkon)-glükozid hidrogénezésével sikerült a floretin-2'-glükozidot, a szintetikus florrhizint előállítani.

A floracetofenon-glükozidok előállítására irányuló kísérletek során a floracetofenon közvetlen glükozilezése kristályos termékhez vezetett, amely 4-hidroxi-benzaldehiddel kondenzálva, majd hidrogénezve a természetes florrhizinnal nem azonos, de ahhoz igen hasonló tulajdonságokkal rendelkező floretin-glükozidot adott⁵. E vegyületről *Zemplén* és *Bognár* feltételezték, hogy az a floretin-4'-glükozidja, s javasolták a vegyület elnevezésére — a természetes florrhizintól való megkülönböztetésül — a *para*-florrhizin, a természetes florrhizinre pedig az *orto*-florrhizin nevet, a glükózoknak az aglikonhoz, a floretinhez való kapcsolódása alapján.

A direkt szintézissel kapott floracetofenon-glükozid szerkezetére nézve *Zemplén* és *Bognár* feltételezésüket azokra a kísérleti adatokra alapozták, amelyek bizonyítják, hogy a floracetofenonnak a 4-es, tehát *para*-helyzetű hidroxil-

csoportja a legreakcióképesebb. Metilezési kísérleteket is végeztek; diazo-metánnal metilezték a floracetofenon-glükozid-tetraacetátot, de a kapott amorf metilezett vegyületből nem tudtak egységes kristályos származékhoz, illetve hidrolitikus hasítási termékhez jutni. Ezt azzal magyarázták, hogy a 2,6-dimetil-, illetve 2-metil-származékok keletkeztek egymás mellett. A direkt glükozilezéssel kapott floracetofenon-glükozid-származék teljes és egyértelmű szerkezetellenőrzését azonban nem végezték el kielégítő módon.

Jorio 1959-ben⁶ közölte, hogy a dihidronaringin parciális hidrolízisével a floretin-4'-glükozidhoz jutott, amely nem bizonyult azonosnak a *Zemplén* és *Bognár* által szintetizált termékkel, a feltételezett *para*-florrhizinnal. 1961-ben pedig *Williams*-nak⁷ sikerült a *Malus trilobata* leveleiből izolálni a természetes *para*-florrhizint, amelynek szerkezetét kémiaiailag is igazolta. A vegyület hidrolízisével floretin és glükóz keletkezett 1 : 1 arányban; lúgos lebontásával florint (floroglucin-glükozidot) kapott; metilezésével és azt követő hidrolízissel pedig floretin-4,2',6'-trimetiléter képződött. Ezek az adatok egyértelműen igazolták, hogy a természetes *para*-florrhizin a floretin 4'-glükozidja. *Williams* a *Jorio* által előállított vegyületet és a természetes *para*-florrhizint nem tartotta azonosnak.

1965-ben *Pacheco* és *Grouiller*⁸ kimutatták, hogy a *Zemplén* és munkatársai által előállított és floracetofenon-4-glükozidnak feltételezett vegyület — amelyet a különböző kalkon, flavanon, illetve florrhizin típusú glükozidok előállítására felhasználtak — tulajdonképpen floracetofenon-2,4-diglükozid. A francia szerzők a megfelelő kalkon-diglükozidokból flavanon-diglükozidokat, ezekből híg savval végzett parciális hidrolízissel az izo-szakuranint, prunint és a heszperetin-7-glükozidot állították elő. Később, 1966-ban *Hörhammer* és munkatársai⁹ ugyanilyen úton szintetizálták az eriodiktol-7-glükozidot, amelyet *Williams*¹⁰ a *Malus communis*, *Paris* és *Etchepare*¹¹ a *Crataegus pyracanthából* izolálták.

Az alábbiakban beszámolunk arról, hogy újból megvizsgáltuk a floracetofenon glükozilezési reakcióját, s a kapott termékeket — szerkezetigazolásuk után — felhasználtuk flavonoid-glükozidok szintézisére. E munkák során részben megismételtük

* XV. közlemény: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 58. 195. 1968.

** Leipzig, Pharmazeutisches Institut der Karl-Marx-Universität.

¹ *G. Zemplén* und *R. Bognár*: Ber., 75. 1040. 1942.

² *G. Klein*: Handbuch der Pflanzenanalyse, Band III. Verlag J. Springer, Wien, 1932.

³ *De Koninck*: Ann., 15. 15. 1835.

⁴ *F. Wessely* und *K. Storm*: Monatsh. Chem., 53/54. 554. 1929.

F. R. Johnson und *A. Robertson*: J. Chem. Soc., 21. 1930.

⁵ *G. Zemplén* und *R. Bognár*: Ber., 75. 645. 1942.

⁶ *M. A. Jorio*: Annali di Chimica, 49. 1929. 1959.

⁷ *A. H. Williams*: J. Chem. Soc., 1961. 4133.

⁸ *H. Pacheco*, *A. Grouiller* et *M. A. Hourfar*: Bull. Soc. Chim. France, 1965. 2937.

⁹ *L. Hörhammer*, *H. Wagner*, *H. Krämer* und *L. Farkas*: Tetrahedron Letters, 42. 5133. 1966.

¹⁰ *A. H. Williams*: Ann. Rep. Long Ashton Res. Sta., 31. o.

¹¹ *R. P. Paris* et *S. Etchepare*: Ann. pharm. France, 23. 627. 1965.

és ellenőriztük *Zemplén* és munkatársai régebbi kísérleteit is.

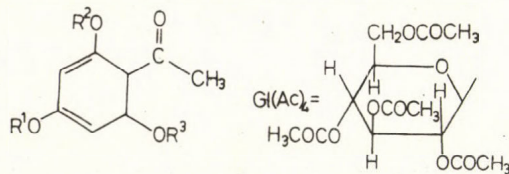
Mi is megállapítottuk, hogy floracetofenon és α -aceto-bróm-glükóz kapcsolása ezüst-oxiddal kinolinban aránylag gyenge kitermeléssel egyetlen preparálható terméket, 2,4-di-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenont (I) ad. Ha acetonban, 10%-os nátrium-hidroxiddal végezzük a glükozilezést, az előbbinél lényegesen jobb termeléssel kapjuk a 2,4-di-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenont mint főterméket, de mellette jóval rosszabb hozammal a 4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenon (VII) is elkülöníthető a reakcióelegyből. A kapcsolási reakciók lefutását kromatográfiásan is követtük (Kieselgel-G rétegen, benzol—metanol 93 : 7 arányú oldószerkeletben) s megállapítottuk, hogy a mono- és diglükozid-acetát képződése egymás mellett, párhuzamosan megy végbe. A mono- és diglükozid-acetátok szerkezetének ellenőrzésére és igazolására az analitikai vizsgálatokon (mólsúly-meghatározás, elemanalízis, acetilcsoport- és glükóz meghatározás) kívül a következő kémiai átalakításokat végeztük el:

Elszappanosítva megkaptuk a szabad glükozidokat, a 4- β -D-glükózil-floracetofenont (VIII), illetve a 2,4-di-(β -D-glükózil)-floracetofenont (II).

A kapcsolási reakciókból kapott diglükozid-acetátot (I), illetve monoglükozid-acetátot (VII), valamint a megfelelő elszappanosított, acetilmentes glükozidokat (II és VIII) piridinben ecetsavanhidriddel acetilezve megkaptuk a 2,4-di-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-6-acetyl-floracetofenont (III), illetve a 4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-2,6-diacetyl-floracetofenont (IX).

A kapcsolási termékeket *Kuhn*¹² szerint metilezve előállítottuk a 2,4-di-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-6-metyl-floracetofenont (IV), illetve a 4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-2,6-dimetyl-floracetofenont (X). Ezek savas hidrolízisével 6-metyl- (V), illetve 2,6-dimetyl-floracetofenont (XI) nyertünk.

A 2,4-di-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenon hidroxil-aminnal kristályos oximot (VI) adott.



1. táblázat

A floracetofenon-glükozidok és átalakításaikkal előállított vegyületek

I	$R^1 = R^2 = \text{Gl}(\text{Ac})_4$	$R^3 = \text{H}$
II	$R^1 = R^2 = \text{Gl}$	$R^3 = \text{H}$
III	$R^1 = R^2 = \text{Gl}(\text{Ac})_4$	$R^3 = \text{Ac}$
IV	$R^1 = R^2 = \text{Gl}(\text{Ac})_4$	$R^3 = \text{CH}_3$
V	$R^1 = R^2 = \text{H}$	$R^3 = \text{CH}_3$
VI	$R^1 = R^2 = \text{Gl}(\text{Ac})_4$	$R^3 = \text{H}; \text{C}=\text{O} = \text{C}=\text{N}-\text{OH}$
VII	$R^1 = \text{Gl}(\text{Ac})_4$	$R^2 = R^3 = \text{H}$
VIII	$R^1 = \text{Gl}$	$R^2 = R^3 = \text{H}$
IX	$R^1 = \text{Gl}(\text{Ac})_4$	$R^2 = R^3 = \text{Ac}$
X	$R^1 = \text{Gl}(\text{Ac})_4$	$R^2 = R^3 = \text{CH}_3$
XI	$R^1 = \text{H}$	$R^2 = R^3 = \text{CH}_3$

¹² R. Kuhn, A. Trischmann und J. Löw: *Angew. Chem.*, 67. 32. 1955.

¹³ G. Zemplén, R. Bognár und L. Mester: *Ber.*, 75. 1433. 1942.

A jól definiált és igazolt szerkezetű floracetofenon mono-, illetve diglükozidszármazékkal egyaránt megismételtük a *Zemplén* és munkatársai által végzett kondenzációs kísérleteket 4-hidroxi-, 4-metoxi-, 3,4-dihidroxi- és 3-hidroxi-metoxi-benzaldehyddel. A 2,4-di-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenonból (I) az említett aldehidekkel kapott kalkon-, illetve dihidrokalkon-diglükozidok teljes egyezést mutattak a *Zemplén* és munkatársai által szintetizált vegyületekkel^{5, 13, 14, 15}. Egyetértve *Pacheco* és *Grouiller* vonatkozó megállapításával, helyesíteni kell tehát *Zemplén* és munkatársai megállapításait, mivel az általuk szintetizált s para-florrrhizinnek vélt termék: 2',4'-di(β -D-glükózil)-florein (XIX), a 4-metyl-para-florrrhizin: 2',4'-di(β -D-glükózil)-4-metyl-florein (XX), a 3-hidroxi-para-florrrhizin: 2',4'-di(β -D-glükózil)-3-hidroxi-florein (XXI), illetve a 3-hidroxi-4-metyl-para-florrrhizin: 2',4'-di(β -D-glükózil)-3-hidroxi-4-metyl-florein (XXII). Ugyanígy helyesbítés szükséges a *Petrucz*¹⁶ által előállított termékek esetében is, miután a citronetin-(kalkon)-4'- β -D-glükozidnak vélt vegyület s a belőle kapott, citronetin-7- β -D-glükozidként leírt flavanon tulajdonképpen 2',4'-di(β -D-glükózil)-citronetin (kalkon), illetve 5,7-di(β -D-glükózil)-citronetin. A *Garusova* és munkatársai¹⁷ által előállított eriodiktol-7- β -D-glükozid tulajdonképpen 5,7-di(β -D-glükózil)-eriodiktol (XXVIII), amelyre részben már *Pacheco*⁸, illetve *Hörhammer* és *Farkas*⁹ is rámutattak.

A 4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenont (VII) szintén kondenzáltattuk 4-hidroxi-, 4-metoxi- és 3-hidroxi-4-metoxi-benzaldehyddel, s így előállítottuk a 4'- β -D-glükózil-naringenint (kalkont) (XVI), a 4'- β -D-glükózil-izo-szakuranetint (kalkont) (XVII), és a 4'- β -D-glükózil-heszperetint (kalkont) (XVIII). A kalkonokból hidrogénezéssel a para-florrrhizint (XXIII), a 4-metyl-para-florrrhizint (XXIV) és a 3-hidroxi-4-metyl-para-florrrhizint (XXV); dinátrium-hidrogén-foszfát—citromsav $p_H = 7$ -es pufferben végzett gyűrűzárással a 7- β -D-glükózil-naringenint (XXX), a 7- β -D-glükózil-izo-szakuranetint (XXXI), illetve a 7- β -D-glükózil-heszperetint (XXXII) nyertük.

Nem sikerült azonban a 4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenon (VII) kondenzálása 3,4-dihidroxi-benzaldehyddel, s így a 3-hidroxi-para-florrrhizin szintézisének nem tudtuk megoldani. E vegyületet egyébként *Farkas* és munkatársai¹⁸ a 2',4'-di(β -D-glükózil)-3-hidroxi-florein részleges hidrolízisével már előállították. A 2-benzoil-4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenonból kiindulva az ismert lépéseken keresztül megoldották a para-florrrhizin totálszintézisét is, a megfelelő kalkon-glükozid gyűrűzárásával pedig a prunint állították elő.

¹⁴ G. Zemplén, R. Bognár und L. Szegő: *Ber.*, 76. 1112. 1943.

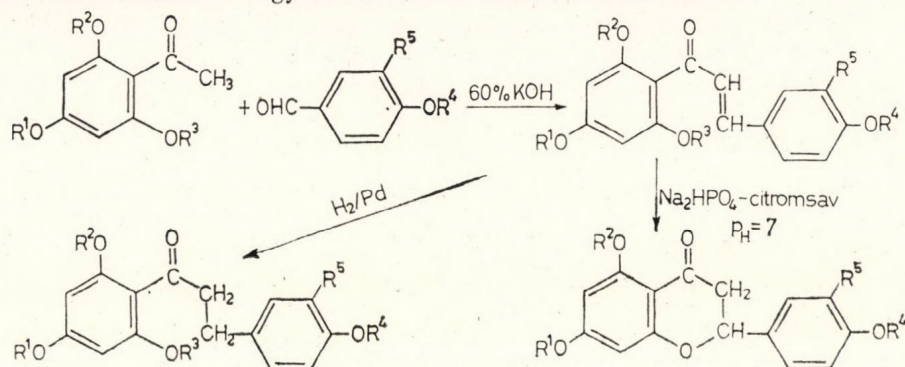
¹⁵ G. Zemplén und R. Bognár: *Ber.*, 75. 1043. 1942.

¹⁶ *Petrucz K.*: A citronetin glikozidjainak szintézise. Doktori értekezés. Budapest. 1944.

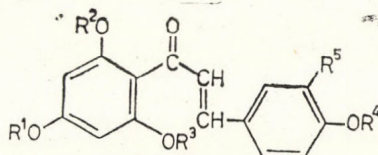
¹⁷ N. B. Garusova, A. N. Vetrov i N. A. Preobrazszenskij: *Zs. Obscsej Himii*, 10. 3300. 1964.

¹⁸ L. Farkas, A. Major und M. Nógrádi: *Ber.*, 98. 2926. 1965.

A munkánk során előállított vegyületek szintézisemenete a következő:



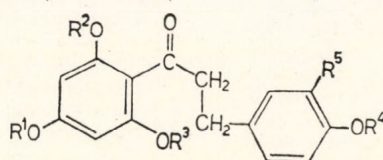
Az előállított származékok olvadáspont- és forgatásértékeit az alábbi táblázatokban foglaltuk össze.



2. táblázat

A 2,4-di(β -D-glükózil)-floracetofenon és a 4- β -D-glükózil-floracetofenon aromás aldehidekkel végzett kondenzációs reakciójával előállított kalkon-glükozidok op.- és $[\alpha]_D$ -értékei

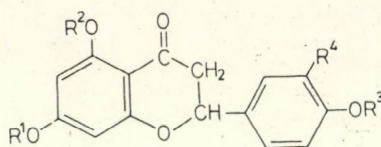
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Op., C°	Irodalmi op., C°	$[\alpha]_D$	Irodalmi $[\alpha]_D$
XII	Gl	Gl	H	H	H	190—191	191 ⁵ 191 ⁸	—30° (absz. piridin)	—40,4° (piridin) ⁶
XIII	Gl	Gl	H	CH ₃	H	175	173—175 ¹³ 190/174 ⁸	—68° (absz. piridin)	—32,8° (piridin) ¹³
XIV	Gl	Gl	H	H	OH	193—194	193—194 ¹⁴ 194—196 ¹⁷	—34,7° (absz. piridin)	—34,3° (piridin) ¹⁴ —39° (kloroform) ¹⁷
XV	Gl	Gl	H	CH ₃	OH	200—205	200—204 ¹⁵ 205—210 ⁸	—42,1° (absz. piridin)	—32,6° (piridin) ¹⁵
XVI	Gl	H	H	H	H	195—198	nem éles ¹⁸	—71° (etilalkohol)	—42° (etanol) ¹⁸
XVII	Gl	H	H	CH ₃	H	187		—44,5° (etilalkohol)	
XVIII	Gl	H	H	CH ₂	OH	175—179		—19° (absz. piridin)	



3. táblázat

A kalkon-di-, illetve monoglükozidok katalitikus hidrogénezésével előállított dihidrokalkon-di- és dihidrokalkon-monoglükozidok op.- és $[\alpha]_D$ -értékei

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Op., C°	Irodalmi op., C°	$[\alpha]_D$	Irodalmi $[\alpha]_D$
XIX	Gl	Gl	H	H	H	166—167	170—173 ⁵	—63,3° (absz. piridin)	—67,6° (piridin) ⁵
XX	Gl	Gl	H	CH ₃	H	170—175	143—144 ¹³	—55° (absz. piridin)	—54,1° (piridin) ¹³
XXI	Gl	Gl	H	H	OH	221	221 ¹⁴	—47° (absz. piridin)	—47,5° (piridin) ¹⁴
XXII	Gl	Gl	H	CH ₃	OH	155—160	155—157 ¹⁵	—53,8° (absz. piridin)	—59,7° (piridin) ¹⁵
XXIII	Gl	H	H	H	H	164—166	164—166 ¹⁸ 166 ⁷	—68° (etilalkohol)	—67° (etilalkohol) ¹⁸ —70° (etilalkohol) ⁷
XXIV	Gl	H	H	CH ₃	H	175—180		—36,5° (etilalkohol)	
XXV	Gl	H	H	CH ₃	OH	178—180		—44° (absz. piridin)	



4. táblázat

A kallon-di-, illetve kallon-monoglükozidok gyűrűzárásával előállított flavanon-di- és flavanon-monoglükozidok op.- és $[\alpha]_D$ -értékei

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Op., C°	Irodalmi op., C°	$[\alpha]_D$	Irodalmi $[\alpha]_D$
XXVI	Gl	Gl	H	H	205–208	221 ⁸	–61° (absz. piridin)	–74,9° (piridin) ⁸
XXVII	Gl	Gl	CH ₃	H	260	214 ¹³ 265 ⁸	–72° (absz. piridin)	–73,4° (piridin) ¹³ –73,5° (piridin) ⁸
XXVIII	Gl	Gl	H	OH	196–197	196–197 ¹⁷	–66,6° (DMF)	64,6° (DMF) ¹⁷
XXIX	Gl	Gl	CH ₃	OH	249–250	250 ¹⁷ 276 ⁸	–72,9° (absz. piridin)	–70,4° (piridin) ¹⁷ –71,2° (piridin) ⁸
XXX	Gl	H	H	H	222–224	221–225 ¹⁸ 222 ⁸	–40° (acetone)	–40° (acetone) ¹⁸ –40,5° (acetone) ⁸
XXXI	Gl	H	CH ₃	H	178–180	184–186 ⁸	–40° (absz. piridin)	–55,3° (piridin) ⁸
XXXII	Gl	H	CH ₃	OH	180–185	189/180 ⁸	–39,6° (absz. piridin)	–47,6° (piridin) ⁸

Köszönetet mondunk az analízisek elvégzéséért R. Dávid Éva adjunktusnak és a mikroanalitikai laboratórium dolgozóinak, továbbá értékes segítségéért Kiss Pál vegyész-technikusnak. Munkánk a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült, amiért e helyen is köszöretünket fejezzük ki.

Kísérleti rész

2,4-Di(tetraacetyl-β-D-glükózil)-floracetofenon (I)

a) Kapcsolás acetoneban 10%-os nátrium-hidroxid-oldattal

11,2 g floracetofenont és 33,4 g α-aceto-bróm-glükózt oldottunk 75 ml acetoneban, majd hűtés közben kis részletekben 33,4 ml 10%-os nátrium-hidroxid-oldatot adtunk hozzá. A reakcióelegyet 24 óráig ráztuk, majd az acetont vákuumban ledesztilláltuk. A maradékot vízzel lúgmentesre mostuk, a maradék vörös olajat 130 ml metanol és 100 ml víz elegyében oldottuk, melegen. Másnap leszívattuk, vizes metanollal mostuk. A nyersternék 5,52 g (10%), amelyet analízisre a következő módon tisztítottunk: 1 g-ot 20 ml forró acetoneban oldottunk, majd a szűrlethez 50 ml meleg metanol adtunk. Selymes, tűs kristályok váltak ki. Az 5,52 g nyersternéket a fentiek szerint kétszer átkristályosítva 3,31 g (6%) tiszta 2,4-di(tetraacetyl-β-D-glükózil)-floracetofenont kaptunk. Op. 217–218°.

$[\alpha]_D = -48^\circ$ (absz. piridin).

Analízis (C₃₆H₄₄O₂₂, 828,71):
Számított: C: 52,17%, H: 5,32%, Ac: 41,54%
Talált: C: 52,51%, H: 5,51%, Ac: 43,77%

Mólsúly: 885 (kámforban, Rast szerint).

Glükózmeghatározás: 0,1 g tiszta terméket 0,1 mólos nátrium-metilát-oldattal elszappanosítottunk, majd 10%-os sósavas hidrolízis után Bertrand szerinti cukormeghatározást végeztünk.

Számított glükóz: 43 mg, talált glükóz: 40,9 mg (az elméleti glükóztartalomnak 95,1%-a).

A 2,4-di(tetraacetyl-β-D-glükózil)-floracetofenon metanolos anyalúgijából különítettük el a 4-(tetraacetyl-β-D-glükózil)-floracetofenont.

b) Kapcsolás kinolinban ezüst-oxidallal

2 g floracetofenonból¹⁴ szerint 0,75 g (4,2%) kristályos terméket kaptunk; op.: 217–218°.

$[\alpha]_D = -48^\circ$ (absz. piridin)

Analízis (C₃₆H₄₄O₂₂, 828,71):
Számított: C: 52,17%, H: 5,32%, Ac: 41,54%
Talált: C: 52,65%, H: 5,55%, Ac: 42,89%

Mólsúly: 879 (kámforban, Rast szerint)

Glükózmeghatározás: az a)-ban leírt módon.

Számított glükóz: 43 mg

Talált glükóz: 40,9 mg (az elméleti glükóztartalom 95,1%-a).

4-(Tetraacetyl-β-D-glükózil)-floracetofenon (VII)

Az a) módszerrel kapott 2,4-di(tetraacetyl-β-D-glükózil)-floracetofenon metanolos anyalúgijából néhány napi állás után különítettük el a 4-(tetraacetyl-β-D-glükózil)-floracetofenont, amelyet metanolból kristályosítottunk át. Hozam 1 g (2,6% floracetofenonra számolva). Op.: 176–177°.

Vákuum-szárítópisztolyban történő szárítás után 1,5 mól kristályvizet mértünk.

$[\alpha]_D = -42^\circ$ (absz. piridin)

Analízis (C₂₂H₂₆O₁₃, 498,43):
Számított: C: 53,01%, H: 5,25%, Ac: 34,54%
Talált: C: 53,58%, H: 5,32%, Ac: 33,05%

Mólsúly: 467 (kámforban, Rast szerint)

Glükózmeghatározás: az a)-ban leírt módon.

Számított glükóz: 32 mg

Talált glükóz: 31,1 mg (az elméleti glükóztartalom 97,3%-a).

2,4-Di(β-D-glükózil)-floracetofenon (II)

1,7 g 2,4-di(tetraacetyl-β-D-glükózil)-floracetofenont 10 ml absz. metanol és 6 ml 0,1 mólos nátrium-metilát elegyében 30'-ig vízfürdőn forraltunk. A lehűlés után ecetsavval p_H = 5-re megsavanyított reakcióelegyet vákuumban bepároltuk, a maradékot etanolban oldottuk és petroléterrel kicsaptuk. Fehér porszerű terméket kaptunk, amelyet kristályosítani nem tudtunk. 0,51 g, op.: 93–95°.

$[\alpha]_D = -65^\circ$ (absz. piridinben)

2,4-Di(tetraacetyl-β-D-glükózil)-6-acetyl-floracetofenon(III)

a) 2,4-Di-(tetraacetyl-β-D-glükózil)-floracetofenonból

0,5 g 2,4-di(tetraacetyl-β-D-glükózil)-floracetofenont 25 ml absz. piridinben szuszpendáltunk, majd 5 ml ecetsav-

* A közölt olvadáspontok nem korrigáltak.

hidridet adtunk hozzá részletekben. Az elegyet 24 órai állás után jégre öntöttük; az először olajos kiválás dörzsölgetésre megszilárdult. A fehér, amorf nyerstermék etilalkoholból kristályosítottuk. Fehér tűk, 0,41 g (78,8%); op.: 182–183°.

$[\alpha]_D = -43,2^\circ$ (absz. piridin)

Mólsúly: 830 (etanolban, ebullioszkópos módszerrel). Számított: 870,75 ($C_{38}H_{46}O_{23}$).

b) 2,4-Di(β -D-glükózil)-floracetofenonból

0,2 g 2,4-di(β -D-glükózil)-floracetofenont 10 ml absz. piridinben 10 ml ecetsavanhidriddel acetileztünk. 0,25 g (71,4%) fehér, kristályos terméket nyertünk; op.: 182–183°.

$[\alpha]_D = -42^\circ$ (absz. piridin)

2,4-Di(tetraacetyl- β -D-glükózil)-6-metil-floracetofenon (IV)

1 g 2,4-di(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenont és 1,24 ml metil-jodidot 15 ml absz. acetanban oldottunk, majd 1,24 g ezüst-oxidot adtunk hozzá részletekben, állandó keverés közben. A reakcióelegyet 8 órán át 60°-on tartottuk, azután a csapadékot kiszűrtük, s a szűrletet vákuumban bepároltuk. A maradékot etanolból kristályosítottuk; 0,80 g (76,2%), op.: 195–196°.

$[\alpha]_D = -34,3^\circ$ (absz. piridin)

Analízis ($C_{37}H_{46}O_{22}$, 842,74):

Számított: OCH_3 : 3,68%

Talált: OCH_3 : 4,08%

Mólsúly: 849 (etanolban, ebullioszkópos módszerrel).

2-Metil-floracetofenon (V)

1 g 2,4-di(tetraacetyl- β -D-glükózil)-6-metil-floracetofenont 30 ml 10%-os kénsavval hidrolizáltunk 6 órán keresztül. A semlegesítés után kiválttunk, amorf nyerstermék vizet etanolból kristályosítottuk; 0,13 g (60%); op.: 203–205° (irodalmi op.: 205–207°¹⁹).

2,4-Di(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenon-oxim (VI)

1,6 g 2,4-di(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenont, 0,14 g hidroxil-amin-hidrogén-kloridot és 0,16 g vízmentes nátrium-acetátot 10 ml etilalkohol és 3 ml víz elegyében 3 órán át forraltunk. A reakcióelegyet jeges vízre öntöttük, majd a kiváló fehér, amorf terméket etanolból kristályosítottuk át. 0,85 g (52,5%), op.: 123–125°.

$[\alpha]_D = -33,8^\circ$ (absz. piridin).

Analízis ($C_{36}H_{45}O_{22}N$, 843,72):

Számított N: 1,66%

Talált N: 1,86%

4- β -D-Glükózil-floracetofenon (VIII)

1 g 4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenont 10 ml 0,1 mólós nátrium-metilátban forraltunk 1 óra hosszúra. A reakcióelegyet ezután ecetsavval $p_H = 5$ -ig savanyítottuk, majd vákuumban bepároltuk. A maradékot metanolból kristályosítva 0,22 g (33,4%) tiszta terméket kaptunk. Op.: 235°.

$[\alpha]_D = -91^\circ$ (etilalkohol)

Farkas és munkatársai¹⁸ 4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-2-benzoil-floracetofenonból kiindulva állították elő a 4- β -D-glükózil-floracetofenont. Op.: 228–229°.

$[\alpha]_D = -90^\circ$ (etilalkohol)

4-(Tetraacetyl- β -D-glükózil)-2,6-diacetyl-floracetofenon (IX)

a) 4-(Tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenonból

0,5 g 4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenont 2 ml absz. piridinben szuszpendáltunk, majd 5 ml ecetsavanhidrid hozzáadása után 24 órán át szobahőfokon tartottuk. A jeges vízre öntés után kiválttunk fehér amorf terméket etanolból kristályosítottuk át; 0,40 g (68,9%); op. 144–145°.

$[\alpha]_D = -39,6^\circ$ (absz. piridin)

Mólsúly: 523 (kámforban, Rast szerint). Számított: 582,50 ($C_{26}H_{40}O_{15}$).

b) 4- β -D-Glükózil-floracetofenonból

0,2 g 4- β -D-glükózil-floracetofenont 2 ml absz. piridinben 5 ml ecetsavanhidriddel acetilezve 0,20 g (57,1%) fehér kristályos terméket kaptunk. Op.: 144–145°.

$[\alpha]_D = -38^\circ$ (absz. piridin)

4-(Tetraacetyl- β -D-glükózil)-2,6-dimetil-floracetofenon (X); 2,6-dimetil-floracetofenon

1 g 4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenont és 1 ml metil-jodidot oldottunk 10 ml dimetil-formamidban, s állandó keverés közben 1 g ezüst-oxidot adagoltunk hozzá részletekben. A hozzáadás után a reakcióelegyet 3 óra hosszúra kevertettük, majd a csapadékot kiszűrtük és kevés kloroformmal mostuk. A szűrletet 1%-os kálium-cianid-oldattal, majd vízzel mostuk, nátrium-szulfát felett szárítottuk és bepároltuk. A visszamaradt vörösbarna szirupot közvetlenül hidrolizáltuk 25 ml 1%-os sósavval. A hidrolizátumot lehűlés után nátrium-hidrogén-karbonáttal semlegesítettük. A 2,4-dimetil-floracetofenon majdnem fehér tűk alakjában vált ki; 0,1 g (25,6%); op.: 183–185° (irodalmi op.: 185,5°²⁰).

A 2,4-di(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenon és 4-hidroxi-, 4-metoxi-, 3,4-dihidroxi-, illetve 3-hidroxi-4-metoxi-benzaldehid kondenzációjával az irodalomban leírt módon^{5, 13, 14, 15} megisméltük az alábbi kalkon-diglükozidok előállítását:

2',4'-di(β -D-glükózil)-naringenin (kalkon) (XII)

2',4'-di(β -D-glükózil)-izo-szakuranetin (XIII)

2',4'-di(β -D-glükózil)-eriodioliol (kalkon) (XIV)

2',4'-di(β -D-glükózil)-heszperetin (kalkon) (XV)

A kalkon-diglükozidok hidrogénezésével^{5, 13, 14, 15} az alábbi dihidrokalkon-diglükozidokat kaptuk:

2',4'-di(β -D-glükózil)-floreitin (XIX)

2',4'-di(β -D-glükózil)-4-metil-floreitin (XX)

2',4'-di(β -D-glükózil)-3-hidroxi-floreitin (XXI)

2',4'-di(β -D-glükózil)-3-hidroxi-4-metil-floreitin (XXII)

A kalkon-diglükozidok — Zemplén és munkatársai^{5, 13, 14, 15} által leírt módszerrel végzett — gyűrűzárásával a következő flavanon-diglükozidokat állítottuk elő:

5,7-di(β -D-glükózil)-naringenin (XXVI)

5,7-di(β -D-glükózil)-izo-szakuranetin (XXVII)

5,7-di(β -D-glükózil)-eriodioliol (XXVIII)

5,7-di(β -D-glükózil)-heszperetin (XXIX)

Az előállított diglükozidok olvadáspont- és forgatásértékeit a 2., 3. és 4. táblázatban tüntettük fel.

4'- β -D-Glükózil-naringenin (kalkon) (XVI)

1 g 4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenont 6,7 ml 60%-os kálium-hidroxiddal elszappanosítottunk, majd 0,25 g 4-hidroxi-benzaldehidet adtunk hozzá. A reakcióelegyet 72 órán át rázattuk, ezután 10%-os sósavval $p_H = 5$ -ig savanyítottuk. A sárga kristályos kiválást leszívattuk és jeges vízzel savmentesre mostuk. A 0,33 g (37,9%) nyerstermék forró vízből kristályosítottuk. Op.: 195–198°.

$[\alpha]_D = -71^\circ$ (etilalkohol); -27° (absz. piridin)

$R_f = 0,65$ (n-butanol—benzol—ecetsav—víz, 40 : 10 : 5 : 45)

7- β -D-Glükózil-naringenin (XXX)

0,2 g 4'- β -D-glükózil-naringenint (kalkon) 10 ml vízben 1 órán keresztül forraltunk. A lehűléskor kiváló enyhén sárga terméket leszívattuk, majd vizet etilalkoholból kristályosítottuk; 0,11 g (55%); op.: 222–224°.

$[\alpha]_D = -40^\circ$ (acetan)

4'- β -D-Glükózil-floreitin, para-florhizin (XXIII)

0,2 g 4'- β -D-glükózil-naringenint (kalkon) 10 ml etanolban oldottunk, majd palládium-szén-katalizátor jelenlétében szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson hidrogénezttük. A katalizátor kiszűrése után az alkoholos szűrletet vákuumban bepároltuk, a maradékot forró vízből kristályosítottuk; 0,12 g (60%); op. 164–166°.

$[\alpha]_D = -68^\circ$ (etilalkohol); -37° (absz. piridin)

4'- β -D-Glükózil-izo-szakuranetin (kalkon) (XVII)

1 g 4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenont 6,7 ml 60%-os kálium-hidroxid-oldattal elszappanosítottunk, majd 0,32 g 4-metoxi-benzaldehidet adtunk hozzá. A reakcióelegyet 72 órás rázattatás után 10%-os sósavval $p_H = 5$ -ig savanyítottuk. A sárga, olajos nyerstermék elválasztottuk

¹⁹ A. Sonn und W. Bülow: Ber., 58. 1691–1925.

²⁰ F. W. Canter, F. H. Curd and A. Robertson: J. Chem. Soc., 1931. 1245.

és forró vízből kristályosítottuk; 0,32 g (35,9%) sárga, kristályos anyag, op.: 187° (150°-on húzódik).

$[\alpha]_D = -44,5^\circ$ (etilalkohol)

$R_f = 0,58$ (n-butanol—benzol—ecetsav—víz, 40 : 10 : 5 : 45).

7- β -D-Glükózil-izo-szakuranetin, izo-szakuranin (XXXI)

0,2 g 4'- β -D-glükózil-izo-szakuranetint (kalkon) 4 ml metanolban oldottunk és 5 ml dinátrium-hidrogén-foszfát—citromsav $p_H = 7$ -es puffert adtunk hozzá, majd 30 percig forraltuk. A narancsvörös kiválást kiszűrtük, hideg metanollal mostuk, majd 50%-os metanolból kristályosítottuk; 0,1 g (50%); op.: 178—180°.

$[\alpha]_D = -40^\circ$ (absz. piridin)

4'- β -D-Glükózil-4-metil-floretin, 4-metil-para-florrhizin (XXIV)

0,2 g 4'- β -D-glükózil-izo-szakuranetint (kalkon) 10 ml etilalkoholban hidrogénezünk palládium-szén-katalizátor jelenlétében. A reakcióelegy szokásos módon történő feldolgozása után 0,1 g (50%) tiszta terméket nyertünk; op.: 175—180°.

$[\alpha]_D = -36,5^\circ$ (etilalkohol)

4-Metil-floretin

0,1 g 4'- β -D-glükózil-4-metil-floretin 1%-os sósavas hidrolízisével 0,05 g (83,3%) 194—195°-on olvadó 4-metil-floretint nyertünk.

4'- β -D-Glükózil-heszperetin (kalkon) (XVIII)

1 g 4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenont 6,7 ml 60%-os kálium-hidroxid-oldattal elszappanosítottunk, majd 0,30 g 3-hidroxi-4-metoxi-benzaldehidet adtunk hozzá. A reakcióelegyet 72 óras rázatás után 10%-os sósavval $p_H = 5$ -ig megsavanyítottuk, az olajos kiválás forró vízből történő többszöri átkristályosítása után 0,28 g (30%) sárga, 175—179°-on olvadó terméket kaptunk.

$[\alpha]_D = -19^\circ$ (absz. piridin)

$R_f = 0,61$ (n-butanol—benzol—ecetsav—víz, 40 : 10 : 5 : 45).

7- β -D-Glükózil-heszperetin (XXXII)

0,2 g 4'- β -D-glükózil-heszperetint (kalkon) 1 ml metanolban oldottunk, majd 2 ml $p_H = 7$ -es dinátrium-hidrogén-foszfát—citromsav-puffer hozzáadása után 30 percig forraltuk. A narancsvörös oldatból néhány órai állás után kivált enyhén sárgás nyersterméket 50%-os etanolból kristályosítottuk; 0,03 g (15%); op.: 180—185°.

$[\alpha]_D = -39,6^\circ$ (absz. piridin)

4'- β -D-Glükózil-3-hidroxi-4-metil-floretin; 3-hidroxi-4-metil-para-florrhizin (XXV)

0,2 g 4'- β -D-glükózil-heszperetint (kalkon) 40 ml etanolban oldottunk, majd hidrogénezünk palládium-szén-katalizátor jelenlétében szobahőfokon és normális nyomáson. A reakcióelegy feldolgozása után 0,098 g (49,3%) dihidro-kalkon-glükózidot kaptunk; op.: 178—180°.

$[\alpha]_D = -44^\circ$ (absz. piridin)

3-Hidroxi-4-metil-floretin

0,1 g 4'- β -D-glükózil-3-hidroxi-4-metil-floretint 1%-os sósavval hidrolizáltunk. 0,05 g (83,3%) enyhén sárga, 194—195°-on olvadó terméket nyertünk.

Összefoglalás

Pacheco és Grouiller 1965-ben rámutattak, hogy a Zemplén és munkatársai által régebben előállított s 4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenonnak vélt vegyület — amelyet a szerzők különböző kalkon, flavanon és florrhizin típusú glükozidok előállítására felhasználtak^{5, 13, 14, 15} — tulajdonképpen 2,4-di(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenon.

Megvizsgáltuk ezért újból a floracetofenon glükozilezési reakcióját s megállapítottuk, hogy a floracetofenon és az α -aceto-bróm-glükóz kapcsolása ezüst-oxidral kinolinban egyetlen preparál-

ható terméket ad, 2,4-di(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenont (I). Acetonban, 10%-os nátrium-hidroxid-oldattal végezve a glükozilezést, főtermékként a 2,4-di(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenon (I) képződik, mellette azonban — lényegesen alacsonyabb hozammal — a 4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenon (VII) is elkülöníthető.

A jól definiált és igazolt szerkezetű floracetofenon mono-, illetve diglükózid-származékokkal megismételtük a Zemplén és munkatársai által leírt kísérleteket^{5, 13, 14, 15}. A 2,4-di(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenonból 4-hidroxi-, 4-metoxi-, 3,4-dihidroxi- és 3-hidroxi-4-metoxi-benzaldehiddel készített kalkon-, s azok hidrogénezésével nyert dihidrokalkon-diglükózidok teljes egyezést mutatnak a szerzők által szintetizált vegyületekkel.

A 4-(tetraacetyl- β -D-glükózil)-floracetofenont szintén kondenzáltattuk a fent említett benzaldehid-származékokkal. A kalkon-monoglükózidok hidrogénezésével, illetve gyűrűzárásával a megfelelő floretinszármazékokat és flavanon-glükózidokat állítottuk elő. A kapott monoglükózidok olvadáspont- és forгатásértékeit a 2., 3. és 4. táblázatban tüntettük fel.

Flavonoide, XVI. Mono- und Diglucoside des Phloracetophenons und Umwandlung deren zu Chalkon-, Flavanon- und Phlorrhizinartigen Glucosiden. R. Bognár, A. L. Tőkés und H. Frenzel

Im Jahre 1965 wurde von Pacheco und Grouiller darauf hingewiesen, daß die von Zemplén und von seinen Mitarbeitern früher hergestellte Verbindung, die als Phloracetophenon-4- β -D-glucosid-tetraacetat halten und die von den Autoren zur Herstellung der verschiedenen Chalkon-, Flavanon- und Phlorrhizinartigen Glucosiden angewendet wurde, eigentlich Phloracetophenon-2,4-di- β -D-glucosid-octaacetat sei.

Deswegen haben wir neulich die Glucosylierung-Reaktion des Phloracetophenons geprüft, und es wurde festgestellt, daß die Verbindung des Phloracetophenons und der 2,3,4,6-Tetraacetyl- α -D-glucopyranosylbromid im Chinolin in der Anwesenheit von Silberoxyd nur ein einziges präparierbares Produkt, das Phloracetophenon-2,4-di- β -D-glucosid-octaacetat (I) ergibt. Bei der in Aceton mit Hilfe einer 10%-igen Natriumhydroxyd-Lösung durchgeführten Glucosylierung bildet sich als Hauptprodukt Phloracetophenon-2,4-di- β -D-glucosid-octaacetat (I), doch daneben — mit wesentlich niedrigerer Ausbeute — kann auch das Phloracetophenon-4- β -D-glucosid-tetraacetat (VII) getrennt werden. Die von Zemplén und von seinen Mitarbeitern beschriebenen Untersuchungen wurden mit den Mono-, bzw. Diglucosid-Derivaten des Phloracetophenons — die gut definierte und bestätigte Strukturen haben — wiederholt. Die aus dem Phloracetophenon-2,4-di- β -D-glucosid-octaacetat mit 4-Oxy-, 4-Methoxy-, 3,4-Dioxy- und 3-Oxy-4-methoxy-benzaldehyden hergestellten Chalkon und durch Hydrierung dieser Verbindungen gewonnenen Dihydrochalkon-diglucoside haben eine vollständige Übereinstimmung mit den von den Autoren synthetisierten Verbindungen gezeigt.

Auch das Phloracetophenon-4- β -D-glucosid-tetraacetat wurde mit den oben erwähnten Benzaldehyd-Derivaten kondensiert. Durch Hydrierung bzw. durch Ringschluß der Chalkon-mono-glucoside haben wir die entsprechenden Phloretin-Derivate und Flavanon-glucoside hergestellt.

Die Schmelzpunkt- und Drehungsmewerte der hergestellten Monoglucoside wurden in den 2., 3. und 4. Tabellen angegeben.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudomanyegyetem Szerves-Kemiai Tanszeke.
rkezett: 1968. V. 15.

tmenetifem-alkilek s -hidridek, V.*

Olefin-szenhidrogenek reakcija Grignard-vegyulettekkel nikkell-klorid-katalizator jelenlétében

FARADY LASZLO s MARKO LASZLO

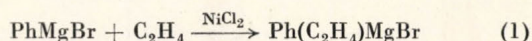
Az olefin-szénhidrogéneknek „Ziegler—Natta”-típusú katalizátorok segitsegeivel végrehajtott polimerizálása és oligomerizalasa az utolsó évtizedben nagy jelentőségű eljárássá fejlődött. Gyakorlati alkalmazásuk szempontjabol fontos, hogy a keletkező polimer vagy oligomer molsulyat — a láncnövekedési és lánczáró reakciólépések sebessegaranyainak tudatos megváltoztatásával — szabályozni tudjuk. Mivel ezek a lépések a gyakorlatban alkalmazott katalizátorok esetében — azok nagy aktivitása miatt — egymástól nehezen választhatók el, a részfolyamatok torvenyszeruseinek megismeresehez kevesbe aktív katalizátor-rendszerek tanulmányozása vihet közelebb. Ilyen katalizátor-rendszerhez reméltünk jutni azáltal, ha az átmenetifém-komponens mellett szereplő alumínium-organikus vegyületeket Grignard-vegyulettek helyettesítjük.

Ismeretes, hogy a különböző átmenetifém-haloidok a Grignard-vegyületek reakciói közül nemcsak a gyökös mechanizmussal lejátszódó kapcsolodast¹, illetve diszproporcionalodast² katalizálják, hanem a Grignard-vegyületek és telítetlen rendszerek között lejátszódó reakciókat is. gy Job s Reich szerint fenil-magnézium-bromid eteres oldata vízmentes nikkell-klorid jelenlétében telent abszorbeal³, vas(III)-klorid hatására pedig szén-monoxiddal, nitrogén-monoxiddal és acetilénnel is lejátszódik le reakcio⁴. Grignard-vegyületből t-

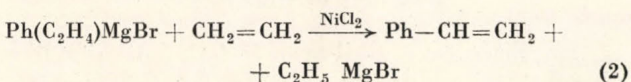
menetifem-haloidokkal kialakított rendszerek hidrogénnel komplex fém-hidrideket kepeznek⁵ és hidrogénezési folyamatok katalizatoraikent is használhatok⁶. Ismeretes végül Grignard-vegyülettel és átmenetifém-sóval katalizált polimerizáció is⁷.

Kísérleteinkhez — Job s Reich munkái alapjan — tmenetifem-komponenskent a nikkelt választottuk, vízmentes nikkell(II)-klorid alakjában.

Az etilennek fenil-magnézium-bromiddal lejátszódó reakcióját tanulmányozva megállapítottuk, hogy a reakció két lépésben lejátszódik le: az első lépés az etilén beékelődése a fenil-magnézium-bromid C—Mg-kotesebe



a második lépésben a keletkezett fémorganikus vegyület reagál az etilénnel, s végeredményben telítetlen vegyület keletkezik:



Az első, beékelődéses reakció az átmenetifém-sókkal katalizált oligomerizációs és polimerizációs folyamatok jól ismert lepese⁸, a második, n. „alkil-olefin-csere”-reakciót pedig első ízben Cooper s Finkbeiner említik kozlemenyeikben⁹.

A vizsgalokat kiterjesztettük egyéb alkil-aromás és alifás Grignard-vegyületek és különböző szerkezetű olefin-szénhidrogének között lejátszódó

* IV. közlemény: J. Organometal Chem., 14. 238. 1968.

¹ a M. S. Kharasch and O. Reinmuth: Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, Prentice-Hall, New York, 1954. 117—129. o.

^b F. W. Frey: J. Org. Chem., 26. 5187. 1961.

^c H. Gilman and M. Lichtenwalter: J. Amer. Chem. Soc., 61. 957. 1939.

^d J. P. Morizur et R. Pallaud: Compt. rend. (Paris), 254. 1093. 1962.

^e D. C. Slayes and M. S. Kharasch: J. Org. Chem., 26. 4210. 1961.

^f M. Tsutsui: Annals New York Acad. Sci., 93. 133. 1961.

^g A. L. Wilds and W. B. McCormick: J. Org. Chem., 4. 45. 1949.

² a M. S. Kharasch and O. Reinmuth: Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, Prentice-Hall, New York, 1954. 117—124. o.

^b Fo-Sun-Van, V. A. Dolgoploszk and B. L. Emzanzskij: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Him. Nauk, 469. 1960.

^c H. Gilman, R. G. Jones and L. A. Woods: J. Amer. Chem. Soc., 76. 3615. 1954.

³ A. Job et R. Reich: Compt. rend. (Paris), 179. 330. 24.

⁴ a A. Job et R. Reich: Compt. rend. (Paris), 177. 1439. 1923.

^b A. Job et G. Champetier: ibid. 189. 1089. 1929.

^c A. Job et G. Champetier: Bull. Soc. Chim. France, [4] 47. 279. 1930.

⁵ a Th. Weichselfelder: Ann. Chem., 447. 64. 1926.

^b B. Sarry: Z. anorg. allg. Chem., 280. 65. 1955.; 280. 78. 1955.; 286. 211. 1956.; 288. 41. 1956.; 288. 48. 1956.; 329. 218. 1964.

⁶ F. Ungvary, B. Babos and L. Marko: J. Organometal. Chem., 8. 329. 1967.

⁷ G. Delhaye and F. Dawans: Makromol. Chem., 98. 164. 1966.

⁸ R. F. Heck: Mechanism of Inorganic Reactions. Advances in Chemistry, 49. 181. 1965.

⁹ a G. D. Cooper and H. L. Finkbeiner: J. Org. Chem., 27. 1493. 1962.

^b H. L. Finkbeiner and G. D. Cooper: ibid. 27. 3395. 1962.

^c H. L. Finkbeiner and G. D. Cooper: Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Preprints, 8. B71. 1963.

^d Francia szabadalom, 1,332.826. 1963.