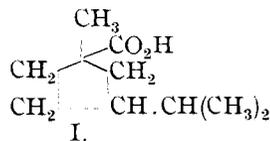


wir die Frage leicht beantworten. 5.5 g Säure wurden in 8 ccm konz. H_2SO_4 gelöst, bei $40-42^\circ$ tropfenweise mit 1.3 Mol. 10-proz. chloroformischer N_3H versetzt, nach dem Aufhören der N_2 -Entwicklung auf Eis gegossen, das Chloroform abgetrieben, nach dem Alkalisich-machen die Base mit Wasserdampf abdestilliert und das mit HCl neutralisierte Destillat im Vak. eingedampft. Das trockne, analysen-reine Salz (fast 4 g = 73% d. Th.) zeigte den richtigen Schmp. 146° und eine Drehung, die wie bei den amerikanischen Forschern von der Konzentration abhängig war und bei ähnlicher Konzentration sich deckte (z. B. $[\alpha]_D^{21} = +16.10^\circ$ bei $p = 4.863\%$, gegenüber $+16.6^\circ$ von Jones und Wallis bei $p = 4.8\%$).

Als zweites Beispiel zogen wir das aus der Fencholsäure (I) erhaltliche Fenchelylamin (NH_2 statt CO_2H) heran. Wallach hat es schon vor längerer Zeit⁷⁾ nach der Brom-Alkali-Methode in optisch-aktiver Form erhalten, ohne die Frage zu diskutieren, ob darin wohl noch die beiden asymmetrischen C-Atome der Fencholsäure, das die CH_3 - und das die $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe tragende, oder nur das letztere enthalten sind. Die bei der Benzylmethyl-essigsäure erhaltenen Resultate lassen wohl keinen Zweifel, daß das Amin beide Asymmetrie-Zentren noch enthält. Die Wiederholung des Wallachschen Versuchs lieferte uns nun aus *d*-Fenchon über das Fencholsäure-amid das unter 11 mm bei 59° siedende Fenchelylamin, dessen bei 170° schmelzendes Chlorhydrat in H_2O -Lösung bei einem Gehalt von 18.5% $[\alpha]_D^{20} = +2.76^\circ$ zeigte (bei Wallach betrug $[\alpha]_D^{20} = +2.95^\circ$ bei $p = 18.51\%$), und der ganz wie oben durchgeführte $\text{N}_3\text{H}-\text{SO}_4\text{H}_2$ -Abbau lieferte ein gleich siedendes Amin, dessen auch bei 170° schmelzendes Chlorhydrat in 18.54-proz. wäßriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = +2.7^\circ$ besaß. Die leicht ausführbare $\text{N}_3\text{H}-\text{H}_2\text{SO}_4$ -Abbaumethode kann also bei optisch-aktiven Säuren voll und ganz die Brom-Alkali- und die Azid-Methode ersetzen.



140. F. Wessely, L. Kornfeld und F. Lechner: Über die Synthese von Daidzein und von 7-Oxy-4'-methoxy-isoflavin.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 5. April 1933.)

Eine soeben erschienene Arbeit von W. Baker, R. Robinson und N. M. Simpson¹⁾ über die Synthese des Daidzeins veranlaßt uns, die Ergebnisse von Versuchen bekanntzugeben, die schon seit längerer Zeit abgeschlossen sind²⁾, und die wir im Zusammenhang mit den Untersuchungen über das Ononin³⁾ angestellt hatten. Wir haben sowohl das Daidzein (I) als auch das Isoflavin II nach der Methode von Späth und Lederer⁴⁾ aus den Ketonen III⁵⁾ bzw. IV⁶⁾ durch Kondensation mit Natrium

¹⁾ A. **369**, 80 [1909].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **1933**, 274.

³⁾ Dissertat. F. Lechner, April 1932; Dissertat. L. Kornfeld, Juli 1932.

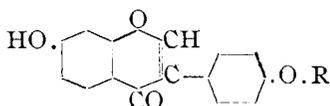
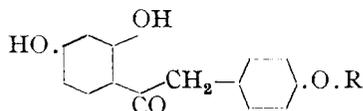
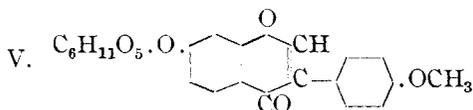
⁴⁾ F. Wessely, F. Lechner, Monatsh. Chem. **57**, 399 [1931].

⁵⁾ B. **63**, 743 [1930].

⁶⁾ Wir verdanken dieses Hrn. Prof. E. Späth. Dissertat. K. Schlösser, Sept. 1930.

⁷⁾ Baker, Eastwood, Journ. chem. Soc. London **1929**, 2902.

und Ameisensäure-ester dargestellt. Das synthetische Daidzein erwies sich als identisch mit dem von Walz⁷⁾ aus Soyabohnen dargestellten Naturprodukt, für dessen Überlassung wir dem genannten Autor bestens zu danken haben. Die Synthese von II war für uns von besonderem Interesse, da wir, ebenso wie die oben zitierten englischen Autoren, auf Grund unserer Untersuchungen im Ononin, einem Glucosid aus der Wurzel von *Ononis spinosa*, eine Verbindung der Konstitution V, im Form-ononetin, dem Aglucon, mithin eine Verbindung der Formel II vermuteten. Dies wurde bereits in der Dissertation von F. Lechner ausgesprochen, und wir werden an anderer Stelle über die entsprechenden Versuche berichten.

I. R=H, II. R=CH₃.III. R=H, IV. R=CH₃.

Beschreibung der Versuche.

Synthese von Form-ononetin (II).

0.5 g [2.4-Dioxy-phenyl]-[4'-methoxy-benzyl]-keton wurden im Bombenrohr in 5 ccm absol. Ameisensäure-äthylester gelöst und unter Feuchtigkeits-Ausschluß allmählich 0.25 g Natrium-Pulver zugegeben. Im Anfang der Reaktion ist Kühlung nötig, später hält man zur Beschleunigung der Lösung des Natriums auf 50°. Dann wurden die Rohre zugeschmolzen und 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Öffnen der Rohre muß wegen des sehr häufig in ihnen herrschenden Druckes unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln geschehen. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Esters wurde der feste, bräunliche Rückstand mit 6 ccm äthylalkohol-wäßriger Salzsäure (1:1) 2 Stdn. gekocht. Nach dem Entfernen des ausgefallenen Kochsalzes wurde mit Wasser versetzt und die Lösung mit Chloroform und Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand dieser Lösungen wurde dann bei 0.005 mm destilliert. Bis 230° Badtemperatur ging ein Gemisch des Ausgangs-Ketons mit dem Isoflavon II über. Letzteres wurde auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Methylalkohol abgetrennt. Die höhere Fraktion bis 250° ergab noch weitere Mengen an II, so daß zusammen 0.1 g davon erhalten wurden. Dieses Produkt schmolz bei 251° und wurde durch Krystallisation und Sublimation bis auf den Schmp. 257° gebracht.

3.778 mg Sbst.: 9.89 mg CO₂, 1.49 mg H₂O. — 2.794 mg Sbst.: 2.526 mg AgJ.
C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.62, H 4.51, OCH₃ 11.57. Gef. C 71.42, H 4.41, OCH₃ 11.94.

Synthese von Daidzein (I).

1.5 g [2.4-Dioxy-phenyl]-[4'-oxy-benzyl]-keton wurden in der Bombe in 15 ccm Ameisensäure-äthylester gelöst und mit 0.75 g

⁷⁾ E. Walz, A. 489, 118 [1931].

Natrium-Pulver versetzt; dann wurde wie oben verfahren. Das Ausgangsketon wurde durch Destillation unter 0.001 mm bei 230° Badtemperatur entfernt und der dunkelbraune Rückstand mit Alkohol behandelt. Dabei blieb das Daidzein ungelöst zurück; es wurde durch Sublimation und Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Ausbeute 0.1 g. Schmp. 323°, ab 300° Verfärbung:

3.530 mg Sbst.: 9.145 mg CO₂, 1.33 mg H₂O.

C₁₅H₁₀O₄. Ber. C 70.87, H 3.94. Gef. C 70.66, H 4.22.

Durch Methylierung mit Diazo-methan oder Jodmethyl entstanden aus I und II identische Methyläther, die man als Dimethyl-daidzein oder als Methyl-formononetin bezeichnen kann. Schmp. 162—164°. Walz gibt für sein Dimethyl-daidzein-Präparat den Schmp. von 154° an; unser Präparat gab mit einem aus Daidzein hergestellten Dimethyl-daidzein vom Schmp. 153° keine Depression. Die geringe, uns zur Verfügung stehende Menge an Naturprodukt hinderte uns an weiteren Reinigungs-Versuchen.

3.878 mg Sbst. (synthet. Dimethyl-daidzein): 10.26 mg CO₂, 1.66 mg H₂O. — 2.695 mg Sbst.: 4.385 mg AgI.

C₁₇H₁₄O₄. Ber. C 72.31, H 5.00, OCH₃ 21.98. Gef. C 72.16, H 4.79, OCH₃ 21.50.

141. Yasuhiko Asahina und Juntaro Asano: Über 3,5-Dioxy-*p*-toluylsäure.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 6. April 1933.)

Die von Weinreich¹⁾ durch Kalischmelze der *p*-Toluylsäure-disulfonsäure dargestellte 3,5-Dioxy-*p*-toluylsäure soll bei 175—176° schmelzen, bereits bei ziemlich niedriger Temperatur in farblosen Nadeln sublimieren und in Wasser, Alkohol und Äther leicht, in Benzol, Toluol und Petroläther schwer löslich sein. Später haben Schunk und Marchlewski²⁾ bei der Darstellung des 1,3-Dioxy-2-methyl-anthrachinons dieselbe Dioxy-*p*-toluylsäure als Ausgangsmaterial benutzt. In neuerer Zeit haben Mitter und Gupta³⁾ die Methode von Schunk und Marchlewski verbessert und dabei auch die Angabe von Weinreich in bezug auf den Schmelzpunkt der 3,5-Dioxy-*p*-toluylsäure bestätigt.

Gelegentlich der Untersuchung von Flechtenstoffen sind wir in die Lage gekommen, die 3,5-Dioxy-*p*-toluylsäure darzustellen und sie mit dem Abbauprodukt der Naturstoffe zu vergleichen. Die *p*-Toluylsäure-disulfonsäure wird leicht erhalten durch Erhitzen von *p*-Toluylsäure mit rauchender Schwefelsäure allein, während die früheren Forscher die Sulfonierung unter Zusatz von Phosphorsäure-anhydrid bewerkstelligt haben. Das Bariumsalz der Disulfonsäure enthielt nur 1 Mol Krystallwasser, während Weinreich 5 Mole davon gefunden hat. Bei der Kalischmelze des Kaliumsalzes erhielten wir keine Spur einer bei 175—176° schmelzenden Substanz, sondern eine bei 262° schmelzende Säure C₈H₈O₄, die sich gegen Eisenchlorid und Chlorkalk genau so wie α -Resorcyllsäure verhielt und keine Neigung zum Sublimieren bei niedriger Temperatur aufwies. Berücksichtigt man die Tatsache, daß die von Jacobsen und Wierss⁴⁾ dargestellte 3,5-Dioxy-*o*-toluylsäure bei

¹⁾ B. **20**, 981 [1887].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **65**, 183.

³⁾ C. **1928**, I 2398.

⁴⁾ B. **16**, 1960 [1883].