

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].

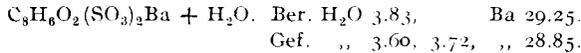
245° schmilzt, so erscheint es höchst unwahrscheinlich, daß die 3.5-Dioxy-*p*-toluylsäure bereits bei 175–176° schmelzen soll. Schon hiernach unterliegt es kaum einem Zweifel mehr, daß die von uns erhaltene, bei 262° schmelzende Substanz tatsächlich die 3.5-Dioxy-*p*-toluylsäure ist. Als Derivat haben wir den Dimethyläther-methylester dargestellt, der destillierbar und zum Identifizieren sehr geeignet ist.

Beschreibung der Versuche.

Sulfurierung der *p*-Toluylsäure.

14 g *p*-Toluylsäure (Schmp. 178°) werden mit 90 g rauchender Schwefelsäure (SO₃-Gehalt 50 %) 8 Stdn. auf 170–180° erhitzt; das erkaltete Koagulum wird in Wasser gelöst, die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt und dann mit Bariumcarbonat neutralisiert. Aus dem eingeeengten Filtrat fällt beim Ansäuern mit Salzsäure das Barium-*p*-toluylsäure-disulfonat aus, das aus Wasser umkrystallisiert wird.

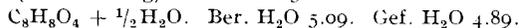
0.4201, 0.2310 g Sbst. (luft-trocken) verloren bei 110°: 0.0151, 0.0086 g an Gewicht.
— 0.4178 g Sbst.: 0.2049 g BaSO₄.



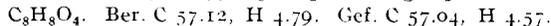
3.5-Dioxy-*p*-toluylsäure.

10 g Kaliumdisulfonat (dargestellt aus obigem Bariumsalz durch Umsetzen mit Kaliumcarbonat) werden mit 50 g Ätzkali unter Zusatz von wenig Wasser 20 Min. bei 250° und dann 10 Min. bei 270° verschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert und ausgeäthert. Die beim Verdampfen der Äther-Lösung verbleibende Substanz wird in Wasser aufgenommen, die wäßrige Lösung mit Äther extrahiert und der Äther-Auszug eingeeengt. Die hierbei abgeschiedene Substanz (ca. 1.5 g) bildet farblose Nadeln und schmilzt bei 262° unter vorangehender Bräunung. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Toluol. Sie enthält 1/2 Mol Krystallwasser. Die wäßrige Lösung schmeckt unangenehm sauer wie α -Resorcyllsäure; sie wird von Chlorkalk blutrot, von Eisenchlorid nicht gefärbt.

0.0532 g Sbst. (wasser-haltig) verloren in 5 Stdn. bei 110° 0.0026 g an Gewicht.



5.14 mg Sbst. (wasser-frei): 10.75 mg CO₂, 2.10 mg H₂O.



3.5-Dimethoxy-*p*-toluylsäure-methylester.

Die 3.5-Dioxy-*p*-toluylsäure wird in üblicher Weise zunächst mit Alkali und Dimethylsulfat und dann mit Jodmethyl und Silberoxyd behandelt. Die so erhaltene, neutrale Substanz bildet, aus Methanol umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 105°. Im Vakuum läßt sie sich leicht destillieren.

0.0572 g Sbst.: 0.1315 g CO₂, 0.0356 g H₂O. — 9.12 mg Sbst.: 30.73 mg AgJ (nach Zeisel).

