

Mischung aus 20 g konz. Schwefelsäure und 250 ccm Wasser erhalten. Daraus wurden durch 8-stdg. Erhitzen mit 30 ccm Thionylchlorid in 20 ccm Benzol 15.8 g (83% d. Th.) Terephthal-aldehydsäure-chlorid vom Sdp.₁₅ 163—165° gewonnen. Das Chlorid wurde in 20 ccm Toluol mit 20 ccm Äthylenchlorhydrin 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht und aus dem Rückstand durch Destillation 10.5 g des Terephthal-aldehydsäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-esters hergestellt.

4) Isophthal-aldehydsäure-methylester.

39 g *m*-Cyan-benzoesäure-methylester ergaben 33 g Isophthal-aldehydsäure-methylester (84.4% d. Th.). Sdp.₁₅ 152—153°. Schmp. 58°. Weiße, aromatisch duftende Nadeln, die nur wenig luftempfindlich sind. Leicht löslich in Äthanol, Methanol, Äther und Chloroform.

5) Isophthal-aldehydsäure-äthylester.

40 g roher *m*-Cyan-benzoesäure-äthylester ergaben 35 g Isophthal-aldehydsäure-äthylester (86.1% d. Th.). Sdp.₁₃ 162—164°. Das farblose, dickflüssige, schwach aromatisch riechende Öl ist leicht löslich in Methanol, Äthanol, Äther und Chloroform und ähnelt dem Terephthal-aldehydsäure-äthylester auffallend.

6) Isophthal-aldehydsäure- $[\beta$ -chloräthyl]-ester.

Aus 50 g *m*-Cyan-benzoesäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester wurden 38 g Isophthal-aldehydsäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester (75% d. Th.) erhalten. Sdp.₁₂ 209—211°. Dickes, farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl, das langsam erstarrt.

Für die Unterstützung mit Chemikalien und Apparaten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

56. Shin-ichiro Fujise und Hirooki Sasaki: Über optisch aktive Flavanone, III. Mitteil.: Asymmetrische Synthese von Oxy-flanon aus Oxy-chalkon.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Sendai, Japan.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1937.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir die Spaltung von *d, l*-Desmethoxy-matteucinol in die Antipoden mittels *l*-Menthoxy-acetylchlorids beschrieben. Die Drehung des Desmethoxy-matteucinols war etwas niedriger als die des natürlichen *l*-Desmethoxy-matteucinols; wahrscheinlich tritt bei der alkalischen Verseifung des Esters teilweise Racemisierung ein.

Nun möchten wir über zwei neue Ergebnisse unserer Untersuchungen über die optische Aktivität des Matteucinols (I), und zwar über die Racemisierbarkeit des optisch aktiven Matteucinols (I) mit Alkali und die asymmetrische Synthese von Oxy-flanon aus Oxy-chalkon berichten.

¹⁾ S. Fujise u. A. Nagasaki, B. **69**, 1893 [1936].

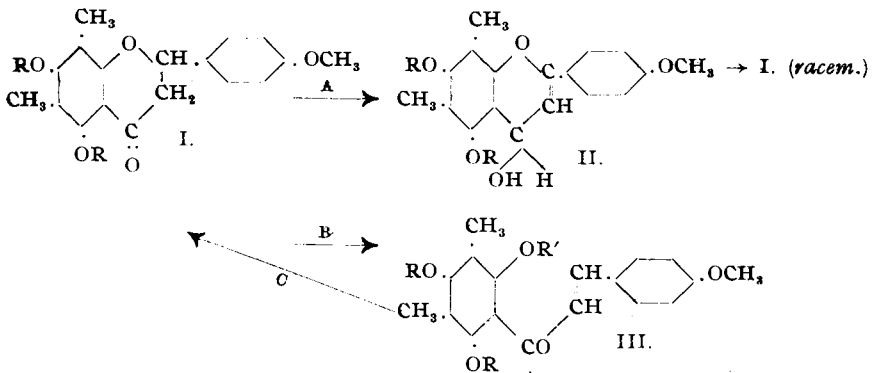
Die Racemisierungsgeschwindigkeit von 1.2% *l*-Matteucinol in wäßrig-alkoholischer 0.12-n. Kalilauge zeigt folgende Tabelle:

Zeit (in Stdn.).....	0 ¹⁾	16	16.5 ²⁾	19	20
α	-0.27 ⁰	-0.19 ⁰	-0.18 ⁰	-0.06 ⁰	0.00 ⁰

Die frisch hergestellte alkalische Lösung des *l*-Matteucinols zeigte $[\alpha]_D$: -79°; dieser Wert lag höher als die Drehung in Aceton ($[\alpha]_D$: -39.4°). Ein analoger Fall liegt beim Kaffeesäure- β -*d*-glucosid²⁾ vor. Die frisch hergestellte Lösung wurde 16 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen und dann auf dem Wasserbade erhitzt.

Die Racemisation des aktiven Oxy-flavanons kann auf zwei Wegen erfolgen.

Wenn sie nach Schema A verläuft, so tritt dabei als Zwischenstufe eine H-Wanderung an CO ein.



I. Matteucinol R = H, Diacetyl-matteucinol R = CH₃CO, II. hypothet. Iso-Form, III. Triacetyl-chalkon R', R = CH₃CO.

Nach Schema B erfolgt Ringsprengung des Flavanons. Das asymmetrische Kohlenstoffatom verschwindet in beiden Fällen. Würde die Racemisierung nach B erfolgen, müßte man als Endprodukt das Oxy-chalkon (III, R' = H) erhalten. Bei unseren Versuchsbedingungen konnten wir kein Oxy-chalkon fassen, weshalb wir vermuten, daß die Racemisierung nach A verläuft.

Im allgemeinen wandelt sich das Oxy-chalkon (bzw. dessen Acetylderivat) in Gegenwart von Mineralsäure in Oxy-flavanon um. Wir machten Versuche, ob sich Oxy-chalkon mit opt. aktiver Säure in opt. aktives Oxy-flavanon (bzw. dessen Acetylderivat) umwandeln läßt. Als opt. aktive Säure verwendeten wir *d*-Camphersulfonsäure³⁾. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung des Acetyl-chalkons (III, R, R' = CH₃CO) mit *d*-Camphersulfonsäure gewannen wir Krystalle, die nach Reinigung den Schmp. 173—173.5° und eine Drehung $[\alpha]_D$: +32.1° besaßen.

Die Krystalle waren vollständig identisch mit dem Diacetyl-matteucinol (I, R = CH₃CO), das aus *l*-Matteucinol dargestellt worden war.

²⁾ B. Helferich u. F. Vorsatz, Journ. prakt. Chem. [2] 145, 270 [1936].

³⁾ P. Mailand u. W. H. Mills, Journ. chem. Soc. London 1936, 987.

Es liegt also eine asymmetrische Synthese vor, bei der eine Ringschlußreaktion vom Entstehen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms begleitet ist (vergl. Schema C). Versuche über analoge Fälle, d. h. ob man aus anderen Verbindungen, in denen durch Ringschluß ein asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, ebenso opt. aktive Verbindungen gewinnen kann, werden durchgeführt.

Beschreibung der Versuche.

1) Racemisierung von *l*-Matteucinol (I) mit Alkali.

Natürliches *l*-Matteucinol (0.6115 g) wurde in 0.115-*n*. wäßrig-alkoholischer Kalilauge zu genau 50 ccm gelöst. Zur Bestimmung der Drehung wurden jeweils 2 ccm der Lösung mit Wasser auf 5 ccm verdünnt. Nach 16-stdg. Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur war die Drehung um etwa 13% gefallen. Die Lösung wurde noch weitere 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und zeigte dann keine Drehung mehr. Nach Sättigung mit Kohlensäure wurde der Hauptteil des Alkohols im Vak. verjagt und der Niederschlag abgesaugt. Nach Umlösen aus Methanol waren die Krystalle mit *d,l*-Matteucinol identisch (Mischprobe).

2) Diacetat des *l*-Matteucinols (5.7-Diacetoxy-6.8-dimethyl-4'-methoxy-flavanon $C_{22}H_{22}O_7$) (I. R = CH_3CO).

l-Matteucinol (0.55 g) wurde in 5 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert und das Gemisch mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, wobei unter geringer Selbsterwärmung eine klare gelbe Lösung entstand, die nach etwa 20 Min. in Eiswasser gegossen wurde. Der dabei entstandene Niederschlag lieferte nach 2-maligem Umlösen aus absol. Alkohol Krystalle vom Schmp. 169.5—170°. Deren alkoholische Lösung gab keine Färbung mit Eisenchlorid, doch zeigte sich bei der Reduktion mit Salzsäure und Magnesium ein rotviolettcs Farbspiel (Flavanon!). Ausb. 0.4 g.

$[\alpha]_D^{20}$: +32.7° (0.0315 g Sbst. in 4 ccm Dioxan. $l = 1$, α : +0.258°).

3.924 mg Sbst.: 9.579 mg CO_2 , 2.01 mg H_2O .

$C_{22}H_{22}O_7$ (398). Ber. C 66.3, H 5.7. Gef. C 66.58, H 5.73.

3) Diacetat des *d,l*-Matteucinols.

Durch Acetylierung von *d,l*-Matteucinol gewannen wir ein Diacetat vom Schmp. 172—172.5°. Die Mischprobe mit dem Diacetat des *l*-Matteucinols schmolz bei 167—168°.

4) 2'.4'.6'-Triacetoxy-3'.5'-dimethyl-4-methoxy-chalkon (III)⁴⁾.

3 g *l*-Matteucinol wurden mit 5 g wasserfreiem Natriumacetat und 30 ccm Essigsäure-anhydrid auf dem Sandbade 5 Stdn. gekocht. Das Rohprodukt schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol bei 152—153°. Ausbeute an reinen Krystallen: 2.9 g. Sie gaben weder mit Eisenchlorid, noch bei der Reduktion mit Salzsäure und Magnesium eine Färbung.

3.784 mg Sbst.: 9.142 mg CO_2 , 1.972 mg H_2O . — 12.5, 13.0 mg Sbst.: 8.64, 9.02 ccm 0.01-*n*. NaOH.

$C_{24}H_{24}O_8$. Ber. C 65.5, H 5.4, $3CH_3CO$ 29.31. Gef. C 65.89, H 5.8, $3CH_3CO$ 29.43, 29.54.

⁴⁾ Über die Umwandlung von Oxy-flavanon durch starke Acetylierung in Acetoxy-chalkon; vergl. Y. Asahina u. M. Inubuse, B. 61, 1514 [1928].

5) Asymmetrische Synthese von *d*-Diacetyl-matteucinol (I) aus 2'.4'.6'-Triacetoxy-3'.5'-dimethyl-4-methoxy-chalkon.

0.95 g Triacetyl-chalkon (III) und 25 ccm absol. Alkohol wurden nach Zusatz von 25 mg *d*-Camphersulfonsäure im Einschlußrohr 30 Stdn. auf 110° ($\pm 3^\circ$, Ölbadtemperatur) erhitzt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden mit den aus der Mutterlauge nach Verjagen der Hauptmenge des Alkohols erhaltenen vereinigt und zeigten nach Umlösen aus absol. Alkohol einen Schmp. von 173—173.5°. Ausbeute nach einmaligem Umlösen aus absol. Alkohol: 0.31 g. Die Farbreaktion stimmt mit der des Diacetyl-derivats von *l*-Matteucinol überein. $[\alpha]_D$: +32.1° (0.0323 g Sbst. in 4 ccm Dioxan. $l = 1$, $\alpha = +0.26^\circ$).

Die Schmelzpunkte der opt. aktiven Verbindung und des Racemats waren fast gleich, doch schmolz eine Mischung von 1 Tl. *d*-Diacetat und 8 Tln. *d,l*-Diacetat bei 169—170°.

3.628 mg Sbst.: 8.865 mg CO₂, 1.723 mg H₂O. — 9.5 mg Sbst.: 4.85 ccm 0.01-*n*. NaOH. C₂₂H₂₂O₇. Ber. C 66.3, H 5.5, 2CH₃CO 21.6. Gef. C 66.64, H 5.31, 2CH₃CO 21.66.

57. Takami Noguchi und Minoru Kawanami: Über die Bestandteile der Wurzel von *Angelica glabra* Makino (I. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Pharmazeut. Fachschule Toyama, Japan.]
(Eingegangen am 30. Dezember 1937.)

Die japanische Droge „Byakusi“, die Wurzel einer in Japan einheimischen Umbellifere *Angelica glabra* Makino, findet seit alters als Volksheilmittel gegen Erkältung häufig Verwendung. Nach C. Murayama²⁾ soll sie eine der Angelicasäure ähnliche Säure, und nach W. Sakai³⁾ eine amorphe, von ihm „Angelicotoxin“ genannte, beim Frosche Krampf verursachende Substanz enthalten.

Gelegentlich der Untersuchungen über Inhaltsstoffe der Doldenblütler konnten wir aus dem ätherischen Extrakt dieser Droge zwei neue Stoffe isolieren und glauben die Konstitution des einen, den wir „Byak-Angelicin“ nennen, im wesentlichen aufgeklärt zu haben.

Das Byak-Angelicin bildet schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 117—118° und von $[\alpha]_D$: +24.62° in Pyridin. Auf Grund der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung durch Titration kommt dem Byak-Angelicin die Bruttoformel C₁₇H₁₈O₇ + H₂O zu. Krystallwasserfrei schmilzt es bei 125—126°. Das Byak-Angelicin besitzt eine Methoxyl- und zwei alkoholische Hydroxylgruppen. Es liefert ein Diacetat vom Schmp. 118—119°, reagiert aber mit den üblichen Carbonyl-Reagenzien nicht.

Während das Byak-Angelicin in kalter verdünnter Kalilauge nicht merklich löslich ist, löst es sich in heißer leicht auf und scheidet sich beim Ansäuern wieder unverändert ab, was das Vorhandensein eines Lactonringes sehr wahrscheinlich macht. Die beiden restlichen Sauerstoffatome des Byak-

¹⁾ V. Mitteil.: Zur Kenntnis der chemischen Bestandteile der Umbelliferen; IV. Mitteil.: Journ. pharmac. Soc. Japan **57**, 196 [1937].

²⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan **14**, 951 [1893] (japanisch).

³⁾ Mitt. Medic. Ges. Tokio **31**, 224 [1917].