

mehrfach mit heißem Alkohol und dann erst mit Wasser und verdünnter Salpetersäure auszuwaschen. Die Methode ist wohl ohne jeden Zweifel auch zur Mikrohalogenbestimmung geeignet.

Ich habe nach dieser Arbeitsweise in den letzten Jahren viele hundert Halogenbestimmungen teils selbst ausgeführt, teils ausführen lassen und kann versichern, daß sie sich sehr bewährt hat. Die Zeit- und Materialersparnis ist jedenfalls ganz erheblich, die Einfachheit der Ausführung kaum zu übertreffen.

Einige Analysenergebnisse sind in der folgenden Tafel enthalten. Die Bestimmungen 1—6 sind mit besonders reinen Präparaten durchgeführt worden, um die Genauigkeit des Verfahrens zu prüfen. Die Werte 7—11 beziehen sich auf Stoffe, die synthetisch dargestellt wurden. Ihr Reinheitsgrad bewegt sich also in den üblichen, durch präparative Belange gezogenen Grenzen.

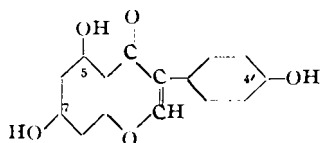
Frl. A. Kronenberger hat einen Teil der Analysen durchgeführt, wofür ich ihr an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

40. Géza Zemplén, Rezső Bognár und Loránd Farkas: Konstitutionsermittlung des Sophoricosids, eines Isoflavonglykosids der *Sophora japonica* L.

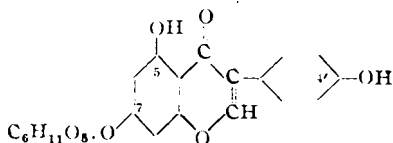
Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.

(Eingegangen am 19. November 1942.)

Aus den grünen Früchten der *Sophora japonica* L. isolierten Charaux und Rabaté¹⁾ vor einigen Jahren ein neues Glykosid der Isoflavonreihe, das sie mit dem Namen Sophoricosid belegten. Sie konnten nachweisen, daß das neue Glykosid als Zuckerkomponente *d*-Glucose und als Aglykon Genistein (I) enthält. Es ist verschieden von dem bei der Säurehydrolyse dieselben Spaltstücke ergebenden Genistin, das aus Sojabohnen isoliert wurde. Für dieses Glykosid konnte Waltz²⁾ feststellen, daß es in seiner Konstitution dem 5.7.4'-Trioxy-isoflavon-glykosid-(7) (II) entspricht.



I. 5.7.4'-Trioxy-isoflavon =
Genistein



II. 5.7.4'-Trioxy-isoflavon-glykosid-(7) =
Genistin.

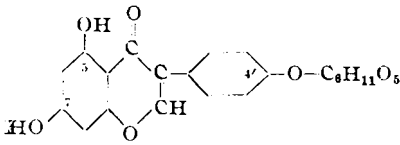
Die Untersuchungen zur Konstitutionsaufklärung des Sophoricosids haben wir gleichzeitig mit dem von uns unlängst aufgefundenen neuen Glykosid Sophorabiosid³⁾ begonnen; sie führten zu dem merkwürdigen Ergebnis, daß beide Glykoside vollkommen gleich gebaut sind und sich nur in der Beschaffenheit der Zuckerkomponente unterscheiden, indem Sophoricosid (III) *d*-Glucose, Sophorabiosid (IV) aber eine neue *l*-Rhamnosido-*d*-Glucose, die Sophorabiose enthält.

1) Bull. Soc. Chim. biol. 20, 454 [1938].

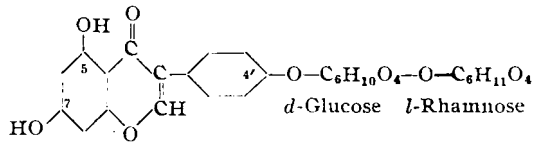
2) A. 489, 118 [1931].

3) G. Zemplén u. R. Bognár, B. 75, 482 [1942].

Auffallend ist aber die Verknüpfungsstelle der Zuckerreste in den beiden Glykosiden, nämlich an dem Hydroxyl 4'. In der großen Reihe der Glykoside der Flavongruppe ist kein einziges, bisher bekanntes, analog aufgebaut.



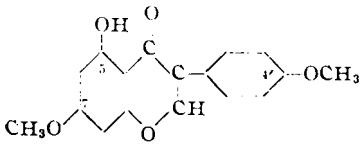
III. Sophoricosid.



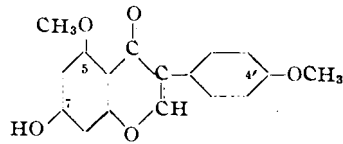
IV. Sophorabiosid.

Obige Konstitution des Sophoricosids gründet sich auf folgende Untersuchungsergebnisse:

Eine Methylierung des Sophoricosids mit Diazomethan konnte wegen der Schwerlöslichkeit des Glykosids nicht ausgeführt werden, dagegen erwies sich brauchbar die Methylierung mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Natronlauge, wobei ein öliges Methylierungsprodukt entsteht, das bei der Säurehydrolyse als Aglykon ein Dimethylgenistein vom Schmp. 266° ergibt. Wir kennen bisher zwei Dimethylgenisteine, nämlich das 7,4'-Dimethoxy-5-oxy-isoflavon⁴⁾ vom Schmp. 145° (V) und das 5,4'-Dimethoxy-7-oxy-isoflavon²⁾ vom Schmp. 290—293° (VI).



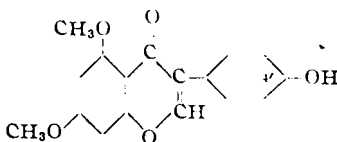
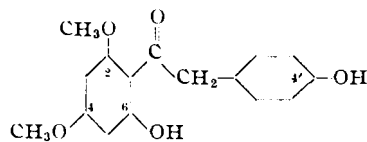
V. 7,4'-Dimethoxy-5-oxy-isoflavon.



VI. 5,4'-Dimethoxy-7-oxy-isoflavon.

Die Verschiedenheit des Schmelzpunktes unserer Verbindung von den beiden bekannten Dimethylgenisteinen deutete schon auf das Vorhandensein des dritten, bisher unbekanntes Isomeren, des 5,7-Dimethoxy-4'-oxy-isoflavons (VII). Die Konstitution dieser Verbindung nach Formel VII erhellt aus den Ergebnissen der oxydativen Spaltung mit Wasserstoffperoxyd, wobei *p*-Oxy-benzoesäure aber keine Anissäure entsteht.

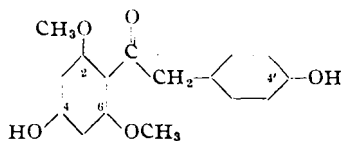
Die Spaltung des 5,7-Dimethylgenisteins mit konzentrierter Kalilauge führte unter Abspaltung von Ameisensäure zu [2,4-Dimethoxy-6-oxy-phenyl]-[4'-oxy-benzyl]-keton, vom Schmp. 112° (VIII).

VII. 5,7-Dimethoxy-4'-oxy-isoflavon,
5,7-Dimethyl-genistein.VIII. [2,4-Dimethoxy-6-oxy-phenyl]-
[4'-oxy-benzyl]-keton.

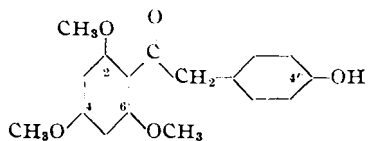
Sie verläuft also nach der von Walz näher untersuchten Reaktion, wobei Kohlenstoffatom 2 als Ameisensäure abgespalten wird. Das Keton

⁴⁾ Finnmore, *Pharmac. Journ.* 1910, 604.

der Formel VIII haben wir durch Hoesch-Synthese aus *p*-Oxy-benzylcyanid und Dimethylphloroglucin dargestellt und seine Identität mit obiger Verbindung bewiesen. Aus den Mutterlaugen des synthetischen Ketons konnten wir die isomere Verbindung [2.6-Dimethoxy-4-oxy-phenyl]-[4'-oxy-benzyl]-keton (IX) vom Schmp. 182° ebenfalls isolieren.



IX. [2.6-Dimethoxy-4-oxy-phenyl]-
[4'-oxy-benzyl]-keton.



X. [2.4.6-Trimethoxy-phenyl]-
[4'-oxy-benzyl]-keton.

Die Methylierung des Sophoricosids mit Dimethylsulfat und Alkali in der Wärme führt zu [2.4.6-Trimethoxy-phenyl]-[4'-oxy-benzyl]-keton (X) vom Schmp. 158—159°, das bei der Acetylierung ein Acetyl aufnimmt unter Bildung des Acetats vom Schmp. 101—102°. Das Keton konnte synthetisch aus Trimethylphloroglucin und *p*-Oxy-benzylcyanid nach der Hoesch-Synthese gewonnen werden.

Beschreibung der Versuche.

Methylierung des Sophoricosids in der Kälte mit Dimethylsulfat und Hydrolyse des entstandenen methylierten Produktes.

5.7-Dimethyl-genistein, 5.7-Dimethoxy-4'-oxy-isoflavon (VII),
 $C_{17}H_{14}O_5$ (298.11).

5 g Sophoricosid werden mit Wasser verrührt, 12 ccm Dimethylsulfat und 40 ccm einer 10-proz. Kalilauge zugegeben, dann auf der Maschine 32 Stdn. geschüttelt. In den ersten 6 Stdn. werden nach je 30 Min. 5 ccm der 10-proz. Kalilauge zugesetzt. Das Reaktionsgemisch scheidet zum Schluß ein Öl aus. Es wird mit konz. Salzsäure neutralisiert und nach Zugabe von 80 ccm 10-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Abkühlen und 12-stdg. Verweilen im Eisschrank scheidet sich ein Niederschlag aus, der abgesaugt und säurefrei gewaschen wird (1.6 g). Er wird mit 20 ccm Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die braunfärbenden Verunreinigungen größtenteils gelöst werden. Der warm abgesaugte Rückstand wird aus 210 ccm heißem Alkohol umgelöst. Man erhält 1.45 g Krystalle vom Schmp. 264—265°. Nochmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol steigert den Schmp. auf 266°.

Methoxylbestimmung: 0.1166, 0.1110 g Sbst.: 0.1804, 0.1704 g AgJ.
 $C_{17}H_{14}O_5$ (298.11). Ber. $2CH_3O$ 20.28. Gef. CH_3O 20.44.

Die Acetylierung der Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin führt zu 5.7-Dimethyl-4'-acetyl-genistein ($C_{19}H_{16}O_6 = 340.12$). Aus heißem Alkohol farblose Nadelchen vom Schmp. 184°.

Abbau des Genisteins mit Wasserstoffperoxyd. Bildung
von *p*-Oxy-benzoesäure.

0.5 g Genistein werden mit 30 ccm 15-proz. Kalilauge gelöst, dann tropfenweise 7 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxydlösung unter Schütteln zu-

gesetzt. Die ursprünglich braune Lösung wird allmählich citronengelb. Nach 3-stdg. Verweilen im Eisschrank wird mit 33-proz. Schwefelsäure gegen Lackmus angesäuert und 4-mal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherlösungen geben nach dem Trocknen über Natriumsulfat beim Verdunsten 0.25 g eines amorphen, braunen Rückstandes. Es wird in 20 ccm heißem Wasser gelöst, mit Kohle geklärt, filtriert und auf 5 ccm eingeeengt. Beim Abkühlen beginnt sofort die Ausscheidung von farblosen Nadeln vom Schmp. 210°. Mischschmelzpunkt mit käuflicher, analysenreiner *p*-Oxybenzoesäure, Schmp. 210°. Wird derselbe Versuch mit 5.7-Dimethylgenistein ausgeführt, so gewinnt man ebenfalls *p*-Oxybenzoesäure vom Schmp. 210°.

Abbau des 5.7-Dimethylgenisteins mit Kalilauge. [2.4-Dimethoxy-6-oxy-phenyl]-[4'-oxy-benzyl]-keton (VIII), $C_{16}H_{16}O_5$ (288.12).

0.5 g 5.7-Dimethylgenistein werden mit 15 ccm 40-proz. Kalilauge 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Die tiefbraune Lösung wird unter starker Kühlung mit Schwefelsäure gegen Lackmus neutralisiert, dann soviel Wasser zugesetzt, bis das vorher ausgeschiedene Kaliumsulfat in Lösung geht, 3-mal mit je 15 ccm Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Der Rückstand wird in etwa 1 l heißem Wasser gelöst. Schon aus der warmen Lösung beginnt die Ausscheidung von farblosen, langen Nadelchen (0.2 g) vom Schmp. 112°.

Methoxylbestimmung: 0.1140 g Sbst.: 0.1850 g AgJ.

$C_{16}H_{16}O_5$ (288.12). Ber. $2CH_3O$ 20.9. Gef. CH_3O 21.5.

Abbau mit Wasserstoffperoxyd: 1 g 5.7-Dimethylgenistein werden in 30 ccm 40-proz. Kalilauge gelöst und 10 Min. auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Jetzt werden 30 ccm Wasser zugesetzt, abgekühlt und 14 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd tropfenweise unter Schütteln zugesetzt. Nach 3 Stdn. wird mit 10-proz. Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert usw. Der Ätherrückstand ist nur teilweise in heißem Wasser löslich. Die heiße Lösung gibt nach der Reinigung mit Kohle reine *p*-Oxybenzoesäure vom Schmp. 210°. Der schwerlösliche Rest gibt nach dem Umlösen aus viel heißem Wasser das unveränderte Keton vom Schmp. 112°.

Synthese des [2.4-Dimethoxy-6-oxy-phenyl]-[4'-oxy-benzyl]-ketons (VIII).

2.8 g *p*-Oxybenzylcyanid, 2.5 g Dimethylphloroglucin und 1.5 g wasserfreies Zinkchlorid werden in 30 ccm absol. Äther gelöst und unter Eiskühlung 6 Stdn. trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei scheidet sich ein schwarzer, nahezu fester Bodensatz aus. Nach 12-stdg. Verweilen im Eisschrank wird die Ausscheidung 3-mal mit je 30 ccm Äther behandelt, das Lösungsmittel abgossen, 40 ccm Wasser und 7 ccm Schwefelsäure zugesetzt und einige Min. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Lösung eintritt. Am nächsten Tag scheidet sich das Sulfat des Ketimids als Öl aus. Es wird in zwei Portionen mit je 500 ccm Wasser 1 Stde. gekocht. Beim Erkalten scheiden sich 0.9 g Keton in farblosen Nadelchen aus. Schmp. 112°. Mischschmp. mit der oben, durch Abbau des 5.7-Dimethylgenisteins gewonnenen Verbindung 112°.

Methoxylbestimmung: 0.1224 g Sbst.: 0.1928 g AgJ.

$C_{16}H_{16}O_5$ (288.12). Ber. $2CH_3O$ 21.5. Gef. CH_3O 20.8.

Aus den Mutterlaugen obiger Verbindung scheidet sich das isomere Keton IX kristallin aus. Schmp. 181—182.

Methoxylbestimmung: 0.1271 g Sbst.: 0.2015 g AgJ.

$C_{16}H_{16}O_5$ (288.12). Ber. $2CH_3O$ 21.5. Gef. CH_3O 20.9.

Hexaacetyl-sophoricosid, $C_{21}H_{14}O_{10}(CO.CH_3)_6$ (684.23).

1.5 g Sophoricosid werden in 10 ccm Pyridin und 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Nach 24 Stdn. wird in Wasser verrührt, und nach 6 Stdn. die kristalline Ausscheidung abgesaugt. Sie wird in 10 ccm Chloroform gelöst und 50 ccm warmer Alkohol zugesetzt. Beim Erkalten kristallisiert die Verbindung (2.2 g) aus. 3-maliges Umlösen aus heißem Alkohol steigert den Schmp. auf 221—222°.

Methylierung des Hexaacetyl-sophoricosids mit Dimethylsulfat in der Wärme und Hydrolyse der entstehenden Methylierung. [2.4.6-Trimethoxy-phenyl]-[4'-oxy-benzyl]-keton (X), $C_{17}H_{18}O_5$ (302.14).

6.8 g Hexaacetyl-sophoricosid werden unter den wiederholt beschriebenen Bedingungen⁵⁾ mit 22 ccm Dimethylsulfat und den entsprechenden Mengen Natronlauge 2-mal nacheinander methyliert. Die Verarbeitung der Chloroformlösung ergibt 3 g Sirup. Er wird mit 25 ccm Essigsäure und 35 ccm 5-proz. Salzsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Zusatz von 50 ccm Wasser und 24-stdg. Stehenlassen scheidet sich ein Harz aus, das in 11 ccm heißem Alkohol gelöst wird. Nach dem Klären mit Kohle werden 8 ccm heißes Wasser zugesetzt und im Eisschrank aufbewahrt. Nach 12 Stdn. scheiden sich 0.37 g einer hellgelben, kristallinischen Masse aus. Sie wird aus einem Gemisch von 8 ccm heißem Alkohol + 3 ccm Wasser umkristallisiert (0.3 g). Schmp. 169°. Mischschmp. mit der synthetischen Verbindung: 169°.

Methoxylbestimmung: 2.537, 1.670 mg Sbst.: 5.700, 3.96 mg AgJ.

$C_{17}H_{18}O_5$ (302.14). Ber. $3CH_3O$ 30.80. Gef. CH_3O 30.78, 30.82.

[2.4.6-Trimethoxy-phenyl]-[4'-acetoxy-benzyl]-keton, $C_{19}H_{20}O_6$ (344.15).

Es entsteht bei der Acetylierung der vorher beschriebenen Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei Zimmertemperatur. Kristalle aus heißem Alkohol + Wasser oder Alkohol + Benzin vom Schmp. 101—102°. Dasselbe Präparat entsteht aus dem synthetischen Trimethylketon (s. u.).

Methoxylbestimmung: 0.1408 g Sbst.: 0.2755 g AgJ.

$C_{19}H_{20}O_6$ (344.15). Ber. $(CH_3O)_3$ 27.04. Gef. CH_3O 27.83.

Synthetisches [2.4.6-Trimethoxy-phenyl]-[4'-oxy-benzyl]-keton (X), $C_{17}H_{18}O_5$ (302.14).

2 g *p*-Oxy-benzylcyanid, 2.5 g Trimethylphloroglucin und 1 g Zinkchlorid werden in 15 ccm absol. Äther gelöst und 6 Stdn. Chlorwasserstoff durchgeleitet. Schon in der ersten Stunde beginnt die Ausscheidung eines dicken Öls, das fortwährend zunimmt. Nach 12-stdg. Stehenlassen

⁵⁾ G. Zemplén u. A. K. Tettamanti, B. **71**, 2511 [1938].

im Eisschrank wird die Lösung von dem Öl abgegossen, 2-mal mit je 15 ccm Äther tüchtig durchgeknetet und wiederum abgegossen. Jetzt werden 40 ccm Wasser zugesetzt. Das Öl entfärbt sich langsam und erstarrt nach einigen Stunden vollkommen krystallin. Das salzsaure Ketimid wird mit $n/10$ -Natronlauge neutralisiert, so daß die Lösung nicht mehr gegen Kongo, sondern nur gegen Lackmus sauer reagiert, wobei die Krystalle wieder amorph werden (freies Ketimid). Man setzt 20 ccm 20-proz. Schwefelsäure zu und erwärmt kurz auf dem Wasserbad, wobei das schwefelsaure Salz des Ketimids auskrystallisiert. Das isolierte Salz wird mit der 200-fachen Menge Wasser $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Beim Erkalten krystallisiert das Keton aus (0.7 g). Schmp. 163—164°. Es wird in 16 ccm Alkohol heiß gelöst und 16 ccm warmes Wasser zugesetzt, dann im Eisschrank aufbewahrt. Erhalten 0.45 g vom Schmp. 169°. Der Mischschmelzpunkt mit der aus Sophoricosid wie oben dargestellten Verbindung zeigt keine Erniedrigung.

Methoxylbestimmung: 0.1202 g Sbst.: 0.2780 g AgJ.

$C_{17}H_{18}O_5$ (302.14). Ber. 3CH₃O 30.86. Gef. CH₃O 30.56.

Methylierung des Genisteins mit Dimethylsulfat in der Kälte.
5.7.4'-Trimethoxy-isoflavon, $C_{15}H_7O_3$ (OCH₃) (312.05).

2 g Genistein werden mit Dimethylsulfat und wenig Wasser zu einem Teig verrührt, dann tropfenweise unter ständigem Schütteln 32 ccm 10-proz. Natronlauge zugesetzt. Nach 2-tägigem Stehenlassen wird der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt, zunächst mit 3-proz. Natronlauge dann mit Wasser alkoholfrei gewaschen, und aus 20 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert (0.6 g). Nach weiteren zwei Umlösungen aus heißem Alkohol ist der Schmp. 158—159°.

Methoxylbestimmung: 2.210 mg Sbst.: 4.570 mg AgJ.

$C_{15}H_{11}O_3$ (312.05). Ber. 3CH₃O 29.8. Gef. CH₃O 28.1.

Der Wissenschaftlichen Gesellschaft Széchenyi danken wir bestens für die Bereitstellung von Mitteln.

41. Johann Wolfgang Breitenbach und Vilma Taglieber: Zur Kenntnis der durch Benzoylperoxyd bewirkten Polymerisation von Vinylderivaten.

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

(Eingegangen am 7. Januar 1943.)

Die Beobachtung, daß die Chinone nicht nur die rein thermische, sondern auch die durch Benzoylperoxyd angeregte Polymerisation verzögern¹⁾, eröffnet neuartige Möglichkeiten zur Aufklärung des Chemismus der Polymerisationsbeeinflussung durch Peroxyde. Grundsätzlich wichtig erschien uns zunächst die Frage, ob es sich bei der Peroxydeinwirkung um eine echte Katalyse handle, oder ob das Peroxyd durch seine beschleunigende Wirkung verbraucht würde. Wir haben diese Frage in der vorliegenden Arbeit am Styrol²⁾ zu klären versucht, da wir bei diesem Stoff am leichtesten gut re-

¹⁾ J. W. Breitenbach u. H. I. Breitenbach, B. 75, 505 [1942].

²⁾ Das Styrol wurde, wie für die früheren Versuche, in dankenswerter Weise von der I. G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen zur Verfügung gestellt.