

4) 4-[Acridyl-(9)]-phenyltellurtrichlorid. Zu einer Lösung von 5 g 9-Phenyl-acridin⁴⁾ in 100 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff werden 5 g Tellurtetrachlorid gefügt. Die Reaktion setzt sofort unter Wärmeentwicklung ein, und das ausgeschiedene Produkt wird nach 30 Min. abgesaugt. Aus Eisessig gelblichbraune Nadeln vom Schmp. 254°. Ausb. 6 g (63.0% der Theorie).

$C_{19}H_{12}NCl_3Te$ (488.1). Ber. C 46.7, H 2.46. Gef. C 46.36, H 2.90.

5) 4-[Acridyl-(9)]-phenyltelluroxochlorid. 2 g von 4) in 20 ccm Wasser suspendiert. Das Oxochlorid wird nach dem Absaugen mehrmals mit Wasser nachgewaschen. Nach dem Umlösen aus Eisessig gelblichweiße Nadeln. Schmp. 276° (Zers.). Ausb. 1.38 g (80% d. Theorie).

$C_{19}H_{12}ONClTe$ (433.2). Ber. C 52.70, H 2.77. Gef. C 52.62, H 2.50.

6) 4-[4-Carboxy-5.6-benzo-chinoly1-(2)]-phenyltellurtrichlorid: 5 g 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4)⁵⁾ und 4.5 g Tellurtetrachlorid werden mit 100 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff 1½ Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Aus Eisessig gelbgrüne Würfel, die sich zwischen 276° und 280° zersetzen. Ausb. 2.75 g (38% d. Theorie).

$C_{20}H_{12}O_2NCl_3Te$ (532.1). Ber. C 45.10, H 2.26. Gef. C 44.90, H 2.37.

7) 4-[4-Carboxy-5.6-benzo-chinoly1-(2)]-phenyltelluroxochlorid: 2 g von 6) werden in 20 ccm Wasser eingetragen. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp. 302°. Ausb. quantitativ.

$C_{20}H_{12}O_3NClTe$ (477.2). Ber. C 50.36, H 2.52. Gef. C 50.05, H 2.41.

8) 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4)-diäthylamid: Zu einer Lösung von 5 g des Säurechlorids⁶⁾ in 20 ccm Pyridin werden 3 g Diäthylamin gefügt. Die Reaktion setzt unter starker Wärmeentwicklung und Salzsäureabspaltung ein. Nach dem Abkühlen scheidet sich eine braune Krystallmasse ab, aus der nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin weiße Nadeln erhalten werden. Schmp. 325—326°. Ausb. quantitativ.

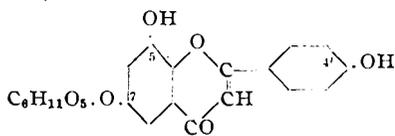
$C_{11}H_{16}O_2N_2$ (244.2). Ber. C 68.86, H 6.56. Gef. C 68.94, H 6.69.

177. Géza Zemplén und Loránd Farkas: Synthese des Genistins.

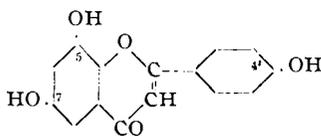
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 20. August 1943.)

Aus den Kotyledonen der Soja hispida isolierte E. Walz¹⁾ ein Glykosid des Genisteins, das er Genistin nannte und sorgfältig untersuchte, mit dem Ergebnis, daß das Genistin mit 5.7.4'-Trioxy-isoflavon-glucosid-(7) (I) identifiziert wurde.



I, Genistin.



II, Genistein

⁴⁾ A. Bernthsen, A. **224**, 13 [1884].

⁵⁾ O. Döbner u. P. Kuntze, A. **249**, 129 [1888].

⁶⁾ O. Camps, Arch. Pharmaz. **237**, 688 [1899].

¹⁾ A. **489**, 118 [1931].

Somit ist diese Verbindung ein Glucosid des längst bekannten und zuerst aus den Blüten des Färberginsters (*Genista tinctoria* L.) isolierten Aglykons Genistein (II, 5.7.4'-Trioxy-isoflavon²⁾). Dieses Aglykon konnte durch W. Baker und R. Robinson³⁾ synthetisch aufgebaut werden. Es war zu vermuten, daß das Genistein ursprünglich in dem Färberginster als Glykosid vorkommt. Tatsächlich konnten Charaux und Rabaté⁴⁾ aus den Blüten der Pflanze ein Glykosid isolieren, das sie als identisch mit dem Genistin von Walz betrachten.

Wir versuchten das Genistin synthetisch zu gewinnen und kuppelten Genistein mit Acetobromglucose in Acetonlösung in Gegenwart von wenig Alkali und Wasser. Dabei erhielten wir ein teilweise acetyliertes Zwischenprodukt, das bei der Verseifung Genistin ergab, mit sämtlichen, von Walz angegebenen Eigenschaften.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Synthetisches Genistin, 5.7.4'-Trioxy-isoflavon-glucosid-(7) (I), $C_{21}H_{20}O_{10}$ (432.2): a) 0.7 g Genistein werden in 2.2 ccm 9-proz. Kalilauge gelöst und mit 10 ccm Aceton verdünnt. Zu dieser Lösung werden 1.5 g Acetobromglucose in 10 ccm Aceton langsam zugetropft, dann das Reaktionsgemisch 14 Stdn. geschüttelt, wobei wenig Genistein sich ausscheidet. Das Filtrat wird in 200 ccm Wasser eingerührt, wobei ein Niederschlag erscheint. Dieser wird nach 12 Stdn. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet (1 g). Die gepulverte Rohverbindung wird mit 15 ccm Chloroform behandelt, wobei 0.4 g Genistein ungelöst bleiben. Die Chloroformlösung wird im Vak. verdunstet. Der Rückstand (0.5 g) wird in 7 ccm Alkohol warm gelöst, 5 ccm einer 3-proz. Natronlauge zugesetzt, einige Minuten auf dem Wasserbad weitererwärmt, dann mit 7 ccm Wasser verdünnt und mit 5-proz. Schwefelsäure angesäuert. Sofort beginnt die Ausscheidung von feinen, seidenglänzenden Blättchen. Nach 12 Stdn. wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet (0.2 g). Schmp. 254—255°. Nach dem Umlösen aus 66-proz. Methanol liegt der Schmelzpunkt scharf bei 255°. (Nach Walz Schmp. 254—256°.)

b) Die Kupplung wird nach a) mit denselben Mengen der Ausgangsmaterialien wiederholt. Nach 14-stdg. Schütteln werden nochmals 1.5 g Acetobromglucose und 2.2 ccm der 9-proz. Kalilauge zugegeben und 12 Stdn. weitergeschüttelt. Die Verarbeitung geschieht weiter wie bei a). Erhalten 0.3 g Genistin vom Schmp. 254°.

0.2292 g des synthetischen Genistins werden mit 20 ccm 2.5-proz. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen 12 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt. Erhalten 0.1418 g Genistein (ber. 0.1435 g). Die Mutterlauge enthält 0.0902 g Glucose (ber. 0.0957).

Die optische Drehung konnten wir wie von Walz angegeben in n_{D50} -NaOH nicht bestimmen, da die Verbindung sich darin nicht löst. Dasselbe berichten auch Charaux und Rabaté⁵⁾ über ein von Walz

²⁾ Perkin u. Newbury, Journ. chem. Soc. London **75**, 870 [1899].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **1928**, 3155.

⁴⁾ Journ. Pharm. Chim. [9] **1**, 404 [1941].

⁵⁾ Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 458 [1938].

überlassenes Genistinpräparat. Wir konnten aber die optische Bestimmung in 10-proz. Pyridinlösung, wie es Charaux und Rabaté angegeben haben, ebenfalls nicht ausführen, weil unsere Verbindung in Pyridin gelöst nach Zugabe der 9-fachen Mengen Wasser sich schwerlöslich ausscheidet. Deshalb können wir nur die Drehung in unverdünntem Pyridin angeben.

$[\alpha]_D^{25}$: $-0.18^\circ \times 5/0.0422 = -21.4$ (in Pyridin). Zum Vergleich haben wir das mit Genistin isomere Sphoricosid ebenfalls optisch geprüft:
 $[\alpha]_D^{25}$: $-0.19^\circ \times 5/0.0530 = -17.9$ in Pyridin.

Charaux und Rabaté⁴⁾ geben für Genistin (Präparat von Walz) in 10-proz. wäbr. Pyridinlösung $[\alpha]_D^{25}$: -38° und für Sophoricosid -32.2° an.

Synthetisches Hexaacetyl-genistin, $C_{21}H_{14}O_{10}(CO \cdot CH_3)_6$ (684.2): Die Acetylierung erfolgte durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin. Das Rohprodukt sintert bei 180° und schmilzt bei 185° . Nach dem Umlösen aus heißem Alkohol Schmp. $188-189^\circ$. Walz¹⁾ gibt den Schmp. 188° an. $[\alpha]_D^{25}$: $-0.64^\circ \times 5/0.0548 = -58.5^\circ$ in Chloroform. Die Drehung wurde von Walz nicht bestimmt.

Synthetisches Hexabenzoyl-genistin, $C_{63}H_{44}O_{16}$ (1056.3): Die Verbindung wurde durch Benzoylierung mit Benzoylchlorid und Pyridin als farbloses amorphes Pulver erhalten. Schmp. $128-130^\circ$ (Walz: Schmp. 132°).

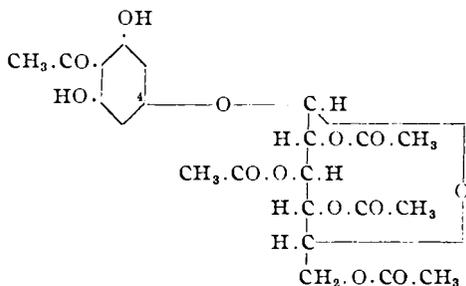
Der Wissenschaftlichen Gesellschaft Széchényi sprechen wir für Gewährung von Mitteln unseren besten Dank aus.

178. Géza Zemplén, Rezső Bognár und László Szegő: Synthese des Eriodictyols und des 3-Oxy-*p*-phlorrhizins.

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

(Eingegangen am 23. August 1943.)

Das Tetraacetyl-phloracetophenon-glucosid-(4) (I), das wir unlängst zur Synthese des *p*-Phlorrhizins¹⁾ benutzten, läßt sich zur Darstellung von verschiedenen wichtigen, in der Natur verbreiteten Glykosiden der Flavanoureihe verwenden. Unser ursprüngliches Ziel war, daraus ein Eriodictyol-glucosid darzustellen. In der oben erwähnten Arbeit bereiteten wir das Glykosid I durch Kupplung von Phloracetophenon mit Acetobromglucose in Acetonlösung in Gegenwart von geringen Mengen Kaliumhydroxyd. Jetzt wählten wir die Kupplung in Gegenwart von Chinolin und Silberoxyd, um auch diesen Weg kennenzulernen. Die Synthese führte zu derselben Verbindung.



I, Tetraacetyl-phloracetophenon-glucosid-(4).

¹⁾ G. Zemplén u. R. Bognár, B. 75, 645 [1942].