

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 Rabaté<sup>4)</sup> geben für Genistin (Präparat von Walz) in 10-proz. wäbr. Pyridinlösung  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-38^\circ$  und für Sophoricosid  $-32.2^\circ$  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  $180^\circ$  und schmilzt bei  $185^\circ$ . Nach dem Umlösen aus heißem Alkohol Schmp.  $188-189^\circ$ . Walz<sup>1)</sup> gibt den Schmp.  $188^\circ$  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.  $132^\circ$ ).

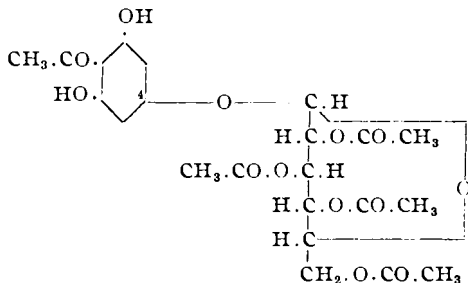
Der Wissenschaftlichen Gesellschaft Széchényi sprechen wir für Gewährung von Mitteln unseren besten Dank aus.

### 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.)

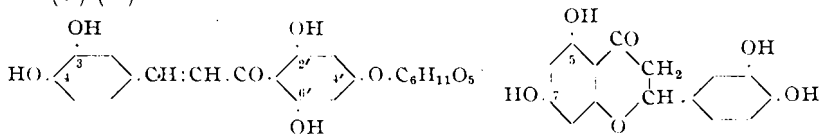
Das Tetraacetyl-phloracetophenon-glucosid-(4) (I), das wir unlängst zur Synthese des *p*-Phlorrhizins<sup>1)</sup> benutzten, läßt sich zur Darstellung von verschiedenen wichtigen, in der Natur verbreiteten Glykosiden der Flavanoureihe verwenden. Unser ursprüngliches Ziel war, daraus ein Eriodictyol-glucosid darzustellen. In der oben erwähnten Arbeit bereiteten wir das Glykosid I durch Kupplung von Phloracetophenon mit Acetobromoglucose 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).

<sup>1)</sup> G. Zemplén u. R. Bognár, B. 75, 645 [1942].

Wird diese in Gegenwart von 60-proz. Kalilauge mit Protocatechualdehyd bei Zimmertemp. aufbewahrt, so erhält man nach dem Ansäuern in guter Ausbeute ein schön krystallisiertes Eriodictyol-glucosid-(7) als Chalkon-Form, 2'.4'.6'-Triox-phenyl-3.4-dioxy-styryl-keton-glucosid-(4') (II).



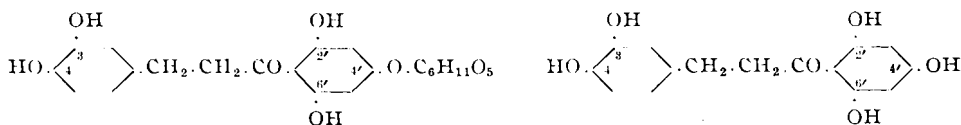
II. Eriodictyol-glucosid-(7), Chalkonform.

III, Eriodictyol.

Unsere Bemühungen, das Chalkonglucosid in die Flavanon-Form umzuwandeln, waren erfolglos. Die saure Hydrolyse des Chalkonglucosids ergab Eriodictyol (III).

Obschon das Eriodictyol synthetisch bereits dargestellt wurde<sup>2)</sup>, glauben wir, daß der von uns verfolgte Weg am raschesten zum Ziel führt und den anderen Verfahren, besonders was die Reinheit der Verbindung betrifft, überlegen ist.

Bei der Hydrierung des Chalkonglucosids II in Gegenwart von Palladiumkohle gewannen wir einen neuen Repräsentanten der Phlorrhizineihe, das schön krystallisierte 3-Oxy-p-phlorrhizin (IV), dessen saure Hydrolyse das 3-Oxy-phloretin (V) ergibt.



IV, 3-Oxy-p-phlorrhizin.

V, 3-Oxy-phloretin.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

Tetraacetyl - phloracetophenon - glucosid - (4) (I),  $C_{22}H_{26}O_{13}$  (498.42): 2 g Phloracetophenon und 6 g Acetobromglucose werden mit 14 ccm frisch destilliertem Chinolin übergossen und nach Zusatz von 1.5 g aktivem Silberoxyd tüchtig durchgearbeitet. Nach etwa 20 Min. wird das Reaktionsprodukt unter Selbsterwärmung immer dicker und tiefdunkel. Nach 2 Stdn. werden 60 ccm Alkohol und 8 ccm Eisessig zugegeben, weiter gerührt und dann zentrifugiert. Die klare Lösung über den Silberverbindungen wird in 600 ccm Wasser eingerührt, das 14 ccm 50-proz. Schwefelsäure enthält. Der ausgeschiedene gelblich-rote Niederschlag wird nach 12 Stdn. abgesaugt. Dieser wiegt nach dem Trocknen 1.55 g. Er wird in 50 ccm warmem Methanol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich lange, feine, farblose Nadelchen aus (0.42 g) vom Schmp. 215°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.52^{\circ} \times 5/0.0701 = -37.1^{\circ}$  in Pyridin.

Die nach Zemplén u. Bognár<sup>1)</sup> durch alkalische Kupplung in Acetonlösung erhaltene Verbindung schmilzt bei 215—216° und zeigt  $[\alpha]_D$ :  $-52.7^{\circ}$  in Pyridin.

<sup>2)</sup> Shinoda u. Sato, C. 1928 II, 1885; Reichel, Burkart u. Müller, A. 550, 150 [1942].

2'.4'.6' - Trioxy - phenyl - 3.4 - dioxy - styryl - keton - glucosid - (4') (II),  $C_{21}H_{22}O_{11} + 1.5H_2O$  (477.31): 5 g der vorher beschriebenen Verbindung (1 Mol.) werden mit 5 ccm 96-proz. Alkohol tüchtig verrührt, und unter Eiskühlung 35 ccm einer 60-proz. Kalilauge zugegeben. Nach etwa 5 Min. ist die Verbindung verseift, und es entsteht eine gelbe Lösung. Jetzt werden 1.65 g Protocatechualdehyd (1 Mol. + 20%) und noch 10 ccm der 60-proz. Kalilauge zugegeben. Beim Stehenlassen wird die Lösung braun, nachher tiefdunkel. Nach 72 Stdn. wird unter Eiskühlung mit Wasser auf das Doppelte verdünnt und mit 10-proz. Salzsäure gegen Lackmus angesäuert, wobei die Lösung in Gelb umschlägt. Nach 12-stdg. Stehenlassen im Eisschrank werden die ausgeschiedenen gelben Krystalle abgesaugt, gewaschen und getrocknet (2.6 g). 0.8 g der Verbindung werden aus 40 ccm heißem Wasser umgelöst: 0.7 g gelbe, dünne Nadelchen. Exsiccator trocken enthält das Chalkon 1.5 Mol. Wasser. Beim Erhitzen in der Capillare gibt es bei 95—100° Wasser ab, wird bei 122° glasig und schmilzt vollständig bei 180 bis 181°.

In der Vakuumpistole verliert die Verbindung bei 80° in 6 Stdn. 5.7% Wasser. Ber. für 1.5 Mol.  $H_2O$  5.7%.

Schmp. der getrockneten Verbindung 194°, nach Sintern und Rotfärbung ab 184°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.35^\circ \times 5/0.0612 = -28.6^\circ$  (in Pyridin für das trockne Chalkon).

Synthetisches Eriodictyol, 5.7.3'.4' - Tetraoxy - flavanon (III):  $(C_{15}H_{12}O)_6 + 1.5H_2O$  (306.25): 0.1921 g Chalkonglucosid werden mit 20 ccm 1-proz. Salzsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Eriodictyol krystallisiert aus (0.97 g). Es enthält 5.5% Krystallwasser, das in der Vakuumpistole bei 100° in 6 Stdn. entweicht (Ber. 5.8%  $H_2O$ ). Nach 2-maligem Umlösen aus heißem Alkohol ist der Schmp. 267°, nach Sintern bei 265° (Lit. 267°).

Synthetisches Tetraacetyl-eriodictyol,  $C_{23}H_{20}O_{10}$  (456.39): Die Acetylierung erfolgte mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei Zimmertemp. in 24 Stunden. Das Rohprodukt wurde aus heißem Methanol umgelöst. Farblose Prismen vom Schmp. 141°, nach Sintern bei 137° (Schmp. nach Shinoda u. Sato: 137°, nach Reichel, Burkart u. Müller: 137°).

3 - Oxy - *p* - phlorrhizin, 3 - Oxy - phloretin - glucosid - (4)' (IV),  $C_{21}H_{24}O_{11} + 3H_2O$  (506.43): 1 g Chalkonglucosid wird in 30 ccm 96-proz. Alkohol in Gegenwart von Palladiumkohle hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ist in 1 Stde. beendet. Das Filtrat wird im Vak. verdampft. Nach 15-stdg. Stehenlassen im Eisschrank scheiden sich farblose Stäbchen aus (0.4 g). Die krystallwasserhaltige Verbindung schmilzt unscharf. Bei 97—101° entweicht Wasser, zwischen 103 und 112° wird die Verbindung glasig und schmilzt vollständig bei 221°.

Das Krystallwasser entweicht bei 100° in der Vakuumpistole. Ber. für 3  $H_2O$  10.67  $H_2O$ . Gef.  $H_2O$  10.67.

Die wasserfreie Verbindung beginnt ab 155° zu erweichen und schmilzt bei 221°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.35^\circ \times 5/0.0366 = -47.8^\circ$  (in Pyridin für die wasserfreie Verbindung).

Die Acetylverbindung ist amorph, wie diejenige des natürlichen Phlorrhizins.

3-Oxy-phloretin (V),  $C_{15}H_{14}O_6$  (290.11): 0.1367 g wasserfreies 3-Oxy-*p*-phlorrhizin werden mit 15 ccm 1-proz. Salzsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach 12-stdg. Stehenlassen im Eisschrank kristallisiert das Aglykon aus. Erhalten 0.63 g = 46.1% (Theorie 47.9%). Nach 2-maligem Umlösen aus heißem, verdünntem Alkohol erhält man stäbchenförmige Krystalle vom Schmp. 224°.

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

### 179. Ion Gavát: Anlagerung und Substitution des Chlors bei Olefinen.

[Aus d. Chem. Analysen-Laborat. d. Techn. Hochschule Bukarest.]

(Eingegangen am 2. September 1943.)

Die Chlorierung von reinen Olefinen sowie von technischen Gasen, welche Olefine enthalten, ist vielfach untersucht worden im Hinblick auf eine vollkommene Ausschaltung der Substitution, welche höhere Chlorierungsprodukte ergibt. Letztere sind weniger wichtig als die, welche durch Anlagerung entstehen.

Von den Olefinen wurde das Äthylen am meisten untersucht mit dem Ergebnis, daß ohne Katalysator die Temperatur sehr tief gehalten werden muß, um die Substitution zu vermeiden.

Auf diese Weise stellen H. Bahr und H. Zieler<sup>1)</sup> reines Dichloräthan aus Chlor und Äthylen bei  $-25^{\circ}$  her. Bei Erhöhung der Temperatur ist die Anlagerung von Substitution begleitet; bei  $20^{\circ}$  bilden sich ungefähr 90 % höhere Chlorierungsprodukte. Desgleichen erhielt Albert Maier<sup>2)</sup>, indem er Chlor und Äthylen durch eine auf  $-30^{\circ}$  abgekühlte Düse führte, Dichloräthan mit 90 % Ausbeute. Bei der Untersuchung der Reaktion bei tieferen Temperaturen stellte er fest, daß diese leicht bis  $-70^{\circ}$  erfolgt. H. I. Waterman, J. J. Leendertse und P. J. G. Colthoff<sup>3)</sup> bereiteten Dichloräthan bei  $-78^{\circ}$ .

Katalysatoren begünstigen die Reaktion selbst bei höheren Temperaturen, die man gewöhnlich schon durch die Reaktionswärme erreicht. Th. Goldschmidt A.-G.<sup>4)</sup> stellen Dichloräthan aus Gasen her, die nur 2—3 % Äthylen enthalten und über Eisen-, Kupfer- und Antimonchloride mit Chlor bei Temperaturen bis zu  $120^{\circ}$  geleitet werden. Die I. G. Farbenindustrie A.-G.<sup>5)</sup> stellt Dichloräthan, -propan, -butan aus Crakgasen dar, die bei einem Druck von 10 Atü mit Chlor über Titanchlorid (Lösungsmittel Pentachloräthan) geführt werden. Die Gase enthalten über 50 % Methan und höhere gesättigte Kohlenwasserstoffe. J. Mamedalijew und G. Mamedalijew<sup>6)</sup> finden, daß durch Chlorieren von Äthylen in einem Lösungsmittel die Substitution sich durch die Bildung von Tri- bis Hexachloräthanen rascher vollzieht. Die Substitution kann durch niedrigere Temperatur herabgesetzt werden, jedoch selbst bei  $-10^{\circ}$  werden 12—15 % Chlor durch die Bildung von höheren Chlorierungsprodukten verbraucht. Ohne Lösungsmittel erzielen sie im Gaszustand bei  $30$ — $50^{\circ}$  und in einem Metall-Apparat Dichloräthan mit 90—95 % Ausbeute. Die Shell Development Co.<sup>7)</sup> chloriert Olefine bei  $20$ — $120^{\circ}$  in Gegenwart von Calciumchlorid, das auch andere Metallhalogenide enthält, und gewinnt dabei Dichloräthan, -propan, -butan.

Die Herstellungsmethoden von Dichlorpropan und -butan aus den betreffenden Olefinen sind ähnlich den oben beschriebenen, aber die Ausbeute an höheren Chlorierungsprodukten ist größer als beim Chlorieren von Äthylen.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. **43**, 233 [1930].

<sup>2)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 529524 (C. **1931** II, 1921).

<sup>3)</sup> C. **1936** I, 196.

<sup>4)</sup> Engl. Pat. 147909 (C. **1922** IV, 393).

<sup>5)</sup> Franz. Pat. 770943 (C. **1935** I, 2255).

<sup>6)</sup> C. **1935** II, 3733 (Petrol.-Ind. Aserbeidshan **15**, Nr. 3, 67 [1935]).

<sup>7)</sup> Amer. Pat. 2099231 (C. **1938** I, 3387).