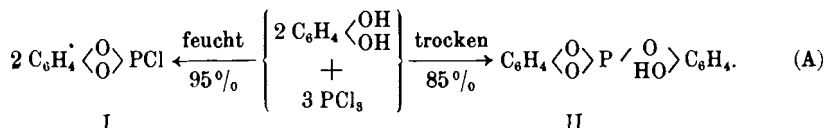


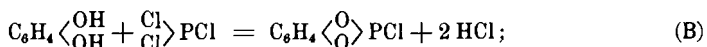
### 79. L. Anschütz, W. Broeker und Anna Ohnheiser: Aufklärung des Einflusses geringer Mengen von Wasser auf die Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid\*).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Deutschen Techn. Hochschule Brünn.]  
(Eingegangen am 22. Mai 1944.)

Wie wir in einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> berichtet haben, kann man die Umsetzung zwischen Brenzcatechin und der sesquimolekularen Menge Phosphortrichlorid in siedendem Äther durch Zusatz von wenig Wasser so lenken, daß in 95-proz. Ausbeute Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (I) entsteht, während bei Abwesenheit von Wasser mit 85-proz. Ertrage *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit (II) gebildet wird:



In der erwähnten Veröffentlichung ist auch gezeigt worden, daß die durch geringe Wassermengen veranlaßte Entstehung von Brenzcatechyl-phosphormonochlorid nicht etwa durch die naheliegende Annahme erklärt werden kann, die Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid werde auf ihre erste Phase beschränkt:



es scheidet sich nämlich auch bei Gegenwart von Wasser zunächst *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit (II) in kristallisierter Form aus, und dieses geht dann allmählich nach 5-stündigem Sieden des Ansatzes in Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (I) über. Diese Umwandlung II → I (C) läßt sich auch durch nachträgliche Wasserzugabe zu trocknen Ansätzen bewirken. Offenbar spielt dieser Übergang (C) eine entscheidende Rolle bei der durch Wasser veranlaßten Umstellung der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion. Um das Wesen dieses merkwürdigen Vorganges aufzuklären, haben wir alle im Ansatz enthaltenen Stoffe in qualitativer und quantitativer Hinsicht auf ihre Bedeutung für das Endergebnis der Umsetzung geprüft, wobei auch Versuche mit isoliertem *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit angestellt wurden.

#### 1) Einfluß des Lösungsmittels.

Es hat sich gezeigt, daß unsere Befunde nicht von der Anwesenheit des als Lösungsmittel verwendeten Äthers abhängen. Die Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion lieferte in Gegenwart kleiner Wassermengen auch bei Anwendung von Benzol oder Xylol in guter Ausbeute (85%)

\*) Die Hauptgrundlage dieser Arbeit bildet die Dissertation von Anna Ohnheiser, Brünn 1944. Einige Versuche sind zuerst von W. Broeker im Zusammenhang mit der in Fußnote 1 angeführten Arbeit angestellt worden.

<sup>1)</sup> L. Anschütz, W. Broeker, R. Neher u. Anna Ohnheiser, B. 76, 218 [1943].

Brenzcatechyl-phosphormonochlorid, dessen Bildung noch mehr bevorzugt war (94%), als ohne Solvens gearbeitet wurde.

## 2) Einfluß des Wassers.

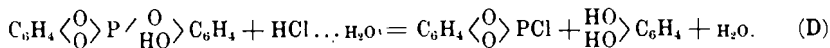
Da bei völlig trockenem Arbeiten Brenzcatechyl-phosphormonochlorid nur untergeordnet auftritt<sup>2)</sup> und überhaupt nicht erhalten wird, wenn der Ansatz erheblich Wasser enthält, sollte es eine optimale Wassermenge für die Bildung von Brenzcatechyl-phosphormonochlorid geben. Da dieses bei unseren früheren Versuchen in 95-proz. Ausbeute erhalten worden war, konnte angenommen werden, daß die damals verwendete Wassermenge (1/18 Mol. H<sub>2</sub>O : 1 Mol. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> : 1 1/2 Mol. PCl<sub>3</sub>) etwa der optimalen entsprach. Systematische Versuche haben dies bestätigt; gleichzeitig wurde festgestellt, daß die Ausbeute an Monochlorid gegen Verminderung oder Vermehrung dieser Wassermenge ziemlich empfindlich ist.

Um dies zu verdeutlichen, seien folgende Zahlen aus den Ergebnissen unserer Versuchsreihe herausgegriffen:

0.02,	0.03,	0.05,	0.20,	0.40,	0.50	Mol. H <sub>2</sub> O : 1 Mol. C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> : 1.5 Mol. PCl <sub>3</sub> ;
20,	66,	94,	74,	55,	17	% Ausbeute an C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> PCl.

## 3) Einfluß des Chlorwasserstoffs.

Da bei der Umsetzung von Brenzcatechin mit Phosphortrichlorid viel Chlorwasserstoff gebildet wird, mußte man mit der Möglichkeit rechnen, daß dieser, aktiviert durch die anwesende geringe Wassermenge, imstande sein könnte, die Umwandlung C im Sinne der Gleichung D zu vollziehen:



Hierfür schien ein früher von dem einen von uns (W. B.) angestellter Versuch zu sprechen, die Ausbeute an Brenzcatechyl-phosphormonochlorid durch Einleiten von Chlorwasserstoff in einen Ansatz von Brenzcatechin (1 Mol.) und Phosphortrichlorid (1.5 Mol.) in siedendem Toluol zu verbessern. In der Tat hatte sich damals die Ausbeute an Monochlorid auf 40% erhöht<sup>3)</sup>. Um zu entscheiden, ob auch unter den von uns gewählten milderen Bedingungen (siedender Äther) eine Wirkung von Chlorwasserstoff auf den Verlauf der Reaktion hervortreten würde, haben wir isoliertes *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit mit feuchtem Äther, der reichlich Chlorwasserstoff enthielt, 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Das *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit ging hierbei nicht in Brenzcatechyl-phosphormonochlorid über. Chlorwasserstoff ist demnach ohne Einfluß auf den Vorgang.

<sup>2)</sup> Vergl. L. Anschütz, W. Broeker, R. Neher u. Anna Ohnheiser, B. 76, 222/23 [1943].

<sup>3)</sup> Der Versuch stammt aus einer Zeit, in der wir die entscheidende Bedeutung kleiner Wassermengen für den Ablauf der Reaktion noch nicht erkannt hatten. Es ist daher möglich, daß der beobachtete Effekt ganz oder teilweise auf im Ansatz enthaltene geringe Mengen von Wasser zurückzuführen ist.

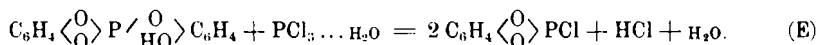
## 4) Einfluß des Phosphortrichlorids:

Bei unseren Versuchen hatten wir früher Phosphortrichlorid stets in *sesquimolekularer* Menge verwendet (1 Mol.  $C_6H_4(OH)_2$ :  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $PCl_3$ ), obschon für die Bildung von Brenzcatechyl-phosphormonochlorid die *äquimolekulare* Menge Phosphortrichlorid und für die Entstehung von *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit die *semimolekulare* Menge dieses Reagens ausreichend erscheint.

Ein Versuch mit der *äquimolekularen* Menge Phosphortrichlorid lieferte in siedendem, feuchtem Äther in 94-proz. Ausbeute Brenzcatechyl-phosphormonochlorid. Bei Anwesenheit der optimalen Wassermenge ist es also praktisch ohne Bedeutung für das Ergebnis der Reaktion, ob mit der *äquimolekularen* oder der *sesquimolekularen* Menge Phosphortrichlorid gearbeitet wird. Auf Grund von 3 Stichproben trifft dies auch für Ansätze mit verminderter oder vermehrter Wassermenge zu.

Bei einem Versuch mit der *semimolekularen* Menge Phosphortrichlorid schied sich aus dem Ansatz in siedendem, feuchtem Äther *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit aus, das auch nach 5-stündigem Erhitzen nicht in Brenzcatechyl-phosphormonochlorid überging.

Auf Grund dieses Versuches war es sehr wahrscheinlich, daß das Phosphortrichlorid, aktiviert durch Wasser, die Umwandlung von *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit in Brenzcatechyl-phosphormonochlorid vollzieht:



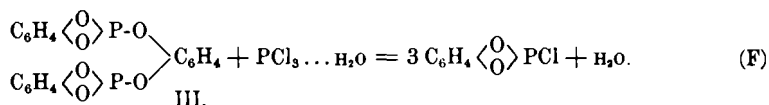
Ein Versuch mit isoliertem *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit hat diese Annahme vollkommen bestätigt. Diese Verbindung lieferte mit Phosphortrichlorid nach 5-stündigem Erhitzen in siedendem, feuchtem Äther eine Ausbeute von 86% Brenzcatechyl-phosphormonochlorid. Man kann diese Reaktion auch unter Verzicht auf die katalytische Wirkung des Wassers durchführen; man muß dann aber wesentlich energiereichere Versuchsbedingungen wählen: *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit liefert auch unter strengstem Wasserausschluß bei 10-stdg. Behandlung mit der 6-fach äquimolekularen Menge von siedendem Phosphortrichlorid in befriedigender Ausbeute (etwa 70%) Brenzcatechyl-phosphormonochlorid.

5) Einfluß geringer Mengen Wasser auf die Umsetzung zwischen *o*-Phenylenphosphit und Phosphortrichlorid.

Wie oben (unter 1) berichtet wurde, lenken kleine Mengen Wasser auch die in Benzol oder Xylol vorgenommene Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion in guter Ausbeute (85%) zum Brenzcatechyl-phosphormonochlorid. Bei Anwendung dieser Lösungsmittel entsteht unter Ausschluß von Wasser als Hauptprodukt der Reaktion *o*-Phenylenphosphit<sup>4)</sup>; es kann daher bei solchen Ansätzen das bei Anwesenheit von Wasser entstehende Brenzcatechyl-phosphormonochlorid der Hauptmenge nach nicht aus *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit gebildet werden. Es

<sup>4)</sup> Vergl. L. Anschütz u. Mitarbb., B. 61, 1265/66 [1928]; 76, 219 [1943]; bei Anwendung von siedendem Xylol bildet sich (unter dem Einfluß der erhöhten Reaktionstemperatur) das *o*-Phenylenphosphit in etwa 85-proz. Ausbeute.

lag nahe, anzunehmen, daß es aus *o*-Phenylenphosphit (III) im Sinne folgender Gleichung hervorgeht:



Auch diese Annahme hat sich experimentell bestätigen lassen: Isoliertes *o*-Phenylenphosphit lieferte mit Phosphortrichlorid, in siedendem, feuchtem Äther 5 Stdn. erhitzt, in etwa 90-proz. Ausbeute Brenzcatechylphosphormonochlorid. Wie aus früheren Versuchen von uns<sup>5)</sup> hervorgeht, kann auch diese Reaktion unter Verzicht auf die katalytische Wirkung des Wassers, allerdings unter sehr energischen Versuchsbedingungen (8-stdg. Erhitzen im Druckrohr auf 160°), mit etwa gleicher Ausbeute an Brenzcatechylphosphormonochlorid bewirkt werden.

Da das im Rahmen unserer Untersuchung wichtige *o*-Phenylenphosphit wenig charakteristische Eigenschaften besitzt (viscose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>14</sub> 242—248°), wurde zu seiner besseren Kennzeichnung durch Anlagerung von Schwefel das *o*-Phenylenthioosphat, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P (:S)O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.O.P(:S)O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, eine krystallisierte Verbindung vom Schmp. 114—115°, dargestellt.

#### 6) Zur Frage nach dem ersten Produkt der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion.

Schon bei unserer ersten Beschäftigung<sup>6)</sup> mit der Umsetzung zwischen Brenzcatechin und Phosphortrichlorid haben wir das (nur in 5-proz. Ausbeute entstehende) Brenzcatechylphosphormonochlorid als erstes Reaktionsprodukt bezeichnet (gebildet nach B). Die Entstehung des (in 85-proz. Ausbeute anfallenden) *o*-Phenyl-*o*-oxyphenylphosphits als erstes Produkt der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion erschiene praktisch nur möglich, wenn das Brenzcatechin in siedendem Äther wenigstens zum Teil in Doppelmolekülen vorläge, so daß eine *bimolekulare* Reaktion zum *o*-Phenyl-*o*-oxyphenylphosphit führen könnte. Wir haben uns durch ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmung davon überzeugt, daß dies nicht der Fall ist: Brenzcatechin zeigte in siedendem Äther auch bei den verhältnismäßig hohen Konzentrationen unserer Versuche keine Anzeichen von Assoziation.

#### 7) Zusammenfassung der Ergebnisse.

Unsere Befunde gestatten eine befriedigende Erklärung der bisher an der Brenzcatechin-Phosphortrichlorid-Reaktion gemachten Beobachtungen. Insbesondere erscheint der entscheidende Einfluß, den geringe Mengen Wasser auf die Umsetzung ausüben, verständlich, wenn man ihn auf die Wirkung einer besonders reaktionsfähigen Anlagerungsverbindung zwischen Phosphortrichlorid und Wasser zurückführt, die sich mit *o*-Phenyl-*o*-oxyphenylphosphit (in siedendem Äther) oder mit *o*-Phe-

<sup>5)</sup> Vergl. L. Anschütz u. Mitarbb., B. 67, 1267 [1928]; 76, 219/20, 222 [1943].

<sup>6)</sup> L. Anschütz u. W. Broecker, B. 61, 1264 [1928].



## 2) Einfluß des Wassers (A. O.).

Die nachstehend angeführten Versuche wurden angestellt mit je 22 g Brenzcatechin, je 41 g Phosphortrichlorid und wechselnden Mengen von Wasser (1 Mol.  $C_6H_4(OH)_2$ : 1.5 Mol.  $PCl_3$ : 0.01 bis 0.55 Mol.  $H_2O$ ). Lösungsmittel: je 55 ccm absol. Äther. Behandlung und Aufarbeitung wie unter 1 a.

0.0360, 0.0720, 0.1080, 0.1440, 0.1800, 0.3600, 0.5400, 0.7200, 0.9000, 1.0800, 1.2600, 1.4400, 1.6200, 1.800, 1.9800 g  $H_2O$ : 4.7, 7.0, 23.0, 31.0, 32.8, 30.6, 27.4, 25.8, 24.9, 24.0, 22.0, 19.0, 12.0, 5.9, 4.0 g  $C_6H_4O_2PCl$ .

0.01,	0.02,	0.03,	0.04,	0.05,	0.10,	0.15,	0.20	Mol. $H_2O$ ,
.14	20	66	89	94	88	79	74	% Ausb. an $C_6H_4O_2PCl$ ;
0.25,	0.30,	0.35,	0.40,	0.45,	0.50,	0.55	Mol. $H_2O$ ,	
71	69	63	55	34	17	12	% Ausb. an $C_6H_4O_2PCl$ .	

## 3) Einfluß des Chlorwasserstoffs.

a) Umsetzung von Brenzcatechin mit Phosphortrichlorid in Toluol unter Einleiten von HCl (W. B.): In einem Chlorierungs-Schliffkolben ließ man 110 g Brenzcatechin (1 Mol) und 206 g Phosphortrichlorid (1.5 Mol) in 150 ccm Toluol unter Einleiten von HCl in der Siedehitze 8 Stdn. aufeinander einwirken. Nach mehrtäglichem Stehenlassen und dem Abtreiben von überschüss. Phosphortrichlorid und Toluol wurde im Vak. destilliert, wobei 70 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (40%) und 76 g *o*-Phenylenphosphit (59%) übergingen.

b) Verhalten von *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit gegen HCl in siedendem, feuchtem Äther (A. O.): In eine Lösung von 5.8 g trockenem HCl in 30 ccm absol. Äther werden 11 g *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit und 0.0900 g Wasser eingebracht. Nach 5-stdg. Sieden und 15-stdg. Stehenlassen wurde der Äther abgetrieben, wobei das eingesetzte *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit zurückerhalten wurde (Schmp. von 113° auf 110° herabgesetzt, wohl durch die Einwirkung von Wasser auf den Ester).

## 4) Einfluß des Phosphortrichlorids.

a) Umsetzung von Brenzcatechin mit der äquimolekularen Menge Phosphortrichlorid in siedendem, feuchtem Äther (A. O.): Vier Versuche mit je 22 g Brenzcatechin, je 27.5 g Phosphortrichlorid und wechselnden Mengen Wasser (1 Mol.  $C_6H_4(OH)_2$ : 1 Mol.  $PCl_3$ : 0.05 bis 0.10 Mol.  $H_2O$ ): je 55 ccm absol. Äther. Behandlung und Aufarbeitung wie unter 1 a.

0.1800,	0.1955,	0.2700,	0.3600	g $H_2O$ : 31.4,	32.6,	31.0,	30.8	g $C_6H_4O_2PCl$ .
0.050,	0.054,	0.075,	0.100	Mol. $H_2O$ ,				
90	94	89	88	% Ausb. an $C_6H_4O_2PCl$ .				

b) Umsetzung von Brenzcatechin mit der semimolekularen Menge Phosphortrichlorid in siedendem, feuchtem Äther (A. O.): Ansatz von 22 g Brenzcatechin und 14 g Phosphortrichlorid in 55 ccm absol. Äther bei Ggw. von 0.1800 g Wasser (0.05 Mol.  $H_2O$ :

1 Mol.  $C_6H_4(OH)_2$ ). Auch bei 5-stdg. Sieden ging das krystallisiert abgeschiedene *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit nicht in Lösung unter Bildung von Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (ganz im Gegensatz zu den analogen Versuchen mit der *äquimolekularen* und *sesquimolekularen* Menge Phosphortrichlorid). Brenzcatechyl-phosphormonochlorid konnte im Ansatz auch nicht nachgewiesen werden.

c) Umsetzung von *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit mit Phosphortrichlorid in siedendem, feuchtem Äther (A.O.): Zwei Ansätze von 25 g und 20 g *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit mit (der etwa *äquimol.* Menge von) 13.5 g und 11 g Phosphortrichlorid bei Ggw. von 0.0900 g und 0.0720 g Wasser (0.05 Mol.  $H_2O$ : 1 Mol.  $PCl_3$ ) in 55 ccm und 40 ccm absol. Äther. Behandlung und Aufarbeitung wie unter 1 a. Ausb. an Brenzcatechyl-phosphormonochlorid: 30.4 g (87%) und 24.0 g (85%).

d) Umwandlung von *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit in Brenzcatechyl-phosphormonochlorid durch siedendes Phosphortrichlorid (W.B.): 100 g *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit wurden mit 350 g Phosphortrichlorid (der 6.3-fach *äquimol.* Menge) 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach 15-stdg. Stehenlassen wurde das überschüss. Phosphortrichlorid abgetrieben und der Rückstand im Vak. destilliert, wobei 128 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (91%) übergingen.

e) Wiederholung des vorstehenden Versuchs (A.O.): 16.5 g *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit wurden mit 55 g Phosphortrichlorid (der 6-fach *äquimol.* Menge) unter strengstem Wasserausschluß 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurden erhalten: 1.5 g unverändertes *o*-Phenylen-*o*-oxyphenyl-phosphit (9%), das sich aus dem Ansatz krystallisiert abschied, 16.5 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (71%) und 1.2 g *o*-Phenylenphosphit (7%). Zur Erklärung der verhältnismäßig geringeren Ausbeute an Brenzcatechyl-phosphormonochlorid gegenüber der bei Versuch d erhaltenen sei hervorgehoben, daß für diesen (d) die in Fußnote 3 erwähnten Umstände zutreffen.

5) Einfluß geringer Mengen Wasser auf die Umsetzung zwischen *o*-Phenylen-phosphit und Phosphortrichlorid (A.O).

a) Umsetzung von *o*-Phenylenphosphit mit Phosphortrichlorid in siedendem, *feuchtem* Äther: Zwei Ansätze von je 25.7 g *o*-Phenylenphosphit ( $1/15$  Mol) wurden in je 55 ccm absol. Äther bei Gegenwart von 0.1800 bzw. 0.1955 g Wasser (0.15 Mol. bzw. 0.16 Mol.  $H_2O$ : 1 Mol.  $(C_6H_4)_3(PO_3)_2$ ) mit 30 g bzw. 41 g Phosphortrichlorid (3.3 Mol. bzw. 4.5 Mol.  $PCl_3$ : 1 Mol.  $(C_6H_4)_3(PO_3)_2$ ) tropfenweise versetzt und 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach 15-stdg. Stehenlassen wurde das überschüss. Phosphortrichlorid abgetrieben und der Rückstand im Vak. destilliert, wobei 31 g bzw. 32.5 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid übergingen (Ausb.: 89% bzw. 93%).

b) Umsetzung von *o*-Phenylenphosphit mit Phosphortrichlorid in siedendem, *trocknem* Äther: Wiederholung von Versuch a mit 25.7 g *o*-Phenylenphosphit und 41 g Phosphor-

trichlorid bei strengstem Ausschluß von Wasser. Die Aufarbeitung lieferte 12 g Brenzcatechyl-phosphormonochlorid (34%) und 9 g unverändertes *o*-Phenylenphosphit (35%). Im Destillationskolben hinterblieb ein erheblicher Anteil von Zersetzungsprodukten.

c) *o*-Phenylenthioosphat,  $C_6H_4O_2P(:S)O.C_6H_4.O.P(:S)O_2C_6H_4$ , aus *o*-Phenylenphosphit und Schwefel (W.B.): 15.2 g *o*-Phenylenphosphit wurden mit der ber. Menge Schwefel (2.5 g) vermischt und sodann im Ölbad erhitzt, bis ein rascher Temperaturanstieg (von 75° auf 207°) den Eintritt der Addition anzeigte. Das nach dem Erkalten erstarrte blaßbräunliche Reaktionsprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt. Es bildete farblose Nadeln vom Schmp. 114—115°.

$C_{18}H_{12}O_6S_2P_2$  (450.36)<sup>6</sup>. Ber. C 48.00, H 2.69, S 14.24, P 13.76.  
Gef. C 47.80, H 2.48, S 14.24, P 13.71.

0.3200 g Sbst. in 17.85 g Äther:  $\Delta$  (ebull.) = 0.089°  
Ber. Mol.-Gew. 450. Gef. Mol.-Gew. 435.

#### 6) Bestimmung des Mol.-Gew. von Brenzcatechin in siedendem Äther (A.O.).

0.0885, 0.1343, 0.0320, 10.0000, 10.0000 g Sbst. in je 17.85 g Äther:  $\Delta$  (ebull.) = 0.099°, 0.150°, 0.035°, 10.5°, 11.0°.

Ber. Mol.-Gew. 110. Gef. Mol.-Gew. 108, 108, 111, 115, 110.

### 80. Géza Zemplén, Rezső Bognár und Kurt Thiele: Synthese des Para-asebotins.

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

(Eingegangen am 19. Mai 1944.)

Unlängst haben wir eine Synthese des natürlichen Asebotins<sup>1)</sup> beschrieben. Das Aglykon des in der Natur bisher nicht aufgefundenen isomeren Glykosids, das 2'-Methyl-phloretin (I) wurde von K. Tamura Isoabogenin<sup>2)</sup> genannt. Da das von uns jetzt dargestellte Glykosid dem Para-phlorrhizin (II)<sup>3)</sup> analog gebaut ist, so schlagen wir dafür den Namen Para-asebotin (III) vor.

Die Synthese des letzteren war durch Kupplung von 2-Methylphloretin mit Acetobromglucose ebensowenig aussichtsreich wie diejenige des Phlorrhizins aus Phloretin. Deshalb schlugen wir einen anderen Weg ein. Als Ausgangsmaterial benutzten wir das 2-Methylphloracetophenon (IV) von Sonn und Bülow<sup>4)</sup> das die Darsteller in seiner Konstitution vollständig aufgeklärt haben. Der dazu nötige

<sup>6)</sup> Verbrennung und Mol.-Gew.-Bestimmung von Frl. cand. chem. Hanna Hiller, Bestimmung von S und P (Mikro-Molybdat-Verf.) von Hrn. cand. chem. Georg Čermák.

<sup>1)</sup> G. Zemplén u. L. Mester B. 75, 1298 [1942].

<sup>2)</sup> C. 1937 I, 2609.

<sup>3)</sup> G. Zemplén u. R. Bognár B. 75, 645 [1942].

<sup>4)</sup> B. 58, 1692 [1925]; 61, 2303 [1928].