

Über die katalytische Hydrierung der Isoflavone

(Zur Kenntnis der Isoflavane I)

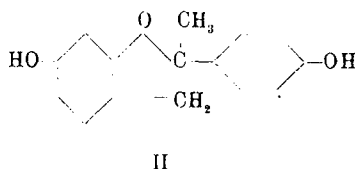
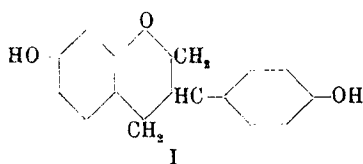
Von

F. WESSELY und F. PRILLINGER

Aus dem II. chemischen Institut der Universität Wien

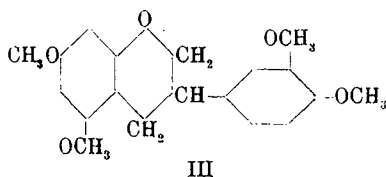
(Eingegangen am 25. 7. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 27. 10. 1938)

Im Zusammenhang mit der Konstitutionsbestimmung des Equols, für das nach unseren Ergebnissen¹ noch zwei Formeln I und II in Betracht kommen, haben wir Versuche zur Synthese von I (7, 4 Dioxy-isoflavan, 7-Oxy-3[4'-oxy-phenyl]-chroman) angestellt.



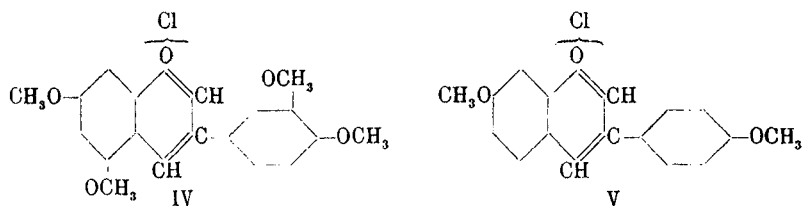
Von Verbindungen des Iso-flavantypus ist unseres Wissens nur ein Vertreter III bekannt, der von FREUDENBERG² durch Hydrierung des Isoanthocyanidins IV erhalten wurde. Letzteres wurde von diesem Forscher durch Kondensation des Acetates von Phloroglucinaldehyd-dimethyläther mit Homoveratrumaldehyd synthetisiert.

Unsere Versuche auf ähnlichem Wege aus 2-Oxy-4-methoxybenzaldehyd und p-Methoxy-phenylacetaldehyd das Iso-anthocyanidin V zu erhalten, hatten keinen Erfolg.



¹ F. WESSELY, H. HIRSCHL, G. SCHLÖGL-PETZIVAL, F. PRILLINGER; *Mh. Chem.* **71** (1938) 215.

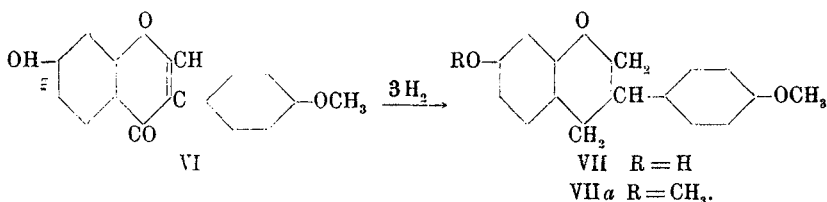
² K. FREUDENBERG, G. CARRARA, E. COHN, *Liebigs Ann. Chem.* **446** (1925) 87.



Deshalb versuchten wir durch katalytische Hydrierung der Isoflavone zu den entsprechenden Iso-flavanen zu gelangen. Nach mehreren Vorversuchen mit verschiedenen Katalysatoren, fanden wir einen geeigneten in einem bestimmten Palladium-Kohlepräparat.

Wir haben bisher das dem Formononetin³ VI entsprechende Isoflavan VII dargestellt. Die Wasserstoffaufnahme ist mit dem eben erwähnten Katalysator rasch beendet und bleibt nach 3 Mol scharf stehen. Das Hydrierungsprodukt zeigt die erwarteten analytischen Werte. Durch Methylierung mit Diazomethan wurde außerdem noch der Methyläther VII α dargestellt.

Über die Hydrierung anderer Iso-flavone z. B. Daidzein u. a. sowie über den Vergleich des synthetisch erhaltenen Iso-flavans I mit dem Equol werden wir später berichten.



Experimenteller Teil.

Bereitung des Katalysators.

3,73 g K_2PdCl_6 entsprechend 1 g Pd wurde in 200 cm^3 Wasser unter HCl Zugabe über freier Flamme in Lösung gebracht, zur Vertreibung des Chlors gekocht, nach dem Abkühlen mit 1 g Tierkohle (*Carbo medicinalis* Merck) versetzt und gut geschüttelt. Dann wurde abwechselnd mit verdünnter KOH und verdünntem Formaldehyd unter andauerndem Schütteln versetzt. Nach Beendigung der Reaktion, die an einem Farbumschlag zu erkennen ist, wurde filtriert und bis zum Aufhören der Chlorreaktion gewaschen. Der noch feuchte Niederschlag von Palladium-Tierkohle wurde in 200 cm^3 Eisessig suspendiert. Dieses Präparat wurde nun mehrere Tage in einer Sauerstoffatmosphäre geschüttelt. Unterläßt man diese Maßnahme, so geht die Hydrierung sehr langsam und meist unvollständig vor sich.

³ F. WESSELY, F. LECHNER, K. DINJASKI, *Mh. Chem.* **63** (1933) 201.

Das zur Hydrierung verwendete Formononetin⁴ wurde synthetisch dargestellt. 0·3568 g Substanz wurden mit 20 cm³ Eisessig und 40 cm der Suspension von Palladium-Tierkohle in Eisessig entsprechend ca. 0·2 g Palladium hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 92·39 cm³ H und war in 80 Minuten beendet. Die Theorie erfordert bei Verbrauch von 3 Mol Wasserstoff 91·71 cm³ (0°, 760 mm Hg). Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand unter stark vermindertem Druck (ca. 0·02 cm) destilliert. Bei 160—170° Badtemperatur geht ein langsam kristallisierendes farbloses Öl über. Die Kristalle zeigten aus wäßrigem Alkohol umgelöst den Schmp. von 160° nach vorherigem Sintern ab 155·5.

2·219 mg Sbst.: 1·55 cm³ n/30 Thiosulfat.

C₁₆H₁₆O. Ber.: OCH₃ 12·16.

Gef.: „ 12·04.

0·1 g dieses Hydrierungsproduktes wurden mit einem Überschuß von Diazomethan methyliert. Nach der üblichen Aufarbeitung schmolz das im Vakuum destillierte und aus Alkohol umgelöste Produkt bei 116·5—117·5.

5·405 mg Sbst.: 14·960 mg CO₂, 3·240 mg H₂O⁵. — 1·909 mg Sbst.: 2·54 cm³ n/30 Thiosulfat.

C₁₇H₁₈O₃. Ber. C 75·52, H 6·72, OCH 22·97.

Gef. „ 75·49, „ 6·71, „ 22·95.

⁴ F. WESSELY, S. KORNFELD, F. LECHNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 66 (1933) 685.

⁵ Analyse von A. SCHÖLLER, Berlin.