

3% by 3 improvements, namely a determination of fat percentage of each person for calculation of the lean body weight, the use of a larger crystal (e.g. 13×7 inches), and a further reduction of the background in the ^{40}K window through the use of inactive phototubes. The excellent reproducibility obtained for many measurements on the same subject with 4π - or 2π -counters (46, 41, 5) indicate that the K-concentration/kg lean body weight should be a constant, which is modified only by precise causes such as physical training or pathological situations⁴⁷.

Résumé. Les avantages d'un spectromètre à chambre d'acier avec grand monocristal de NaI (Tl) sont tout d'abord comparés à ceux d'un spectromètre à paires de cristaux, mobiles ou fixes (multipaires), ou à scintillateurs organiques avec angle solide de 2 ou 4π . Pour des applications variées: contrôle de l'exposition professionnelle, de l'activité de la population générale et pour le diagnostic médical, le spectromètre à grand cristal (on peut aller jusqu'à 35 cm de diamètre et 18 cm de hauteur), à pouvoir séparateur élevé, est à préférer à la grande sensibilité mais à la mauvaise résolution des scintillateurs organiques.

L'analyse des différentes étapes de la réduction du «background», avec un écran d'acier de 18 cm d'épaisseur, montre que l'abaissement maximum peut être obtenu avec 24 cm d'acier et des photomultiplicateurs inactifs («background index» de $0,18 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ de 0,1–2,0 MeV pour le cristal de $8'' \times 4''$).

Les premières mesures de ^{40}K , effectuées dans le fauteuil standard préconisé par le Laboratoire de l'Argonne, ayant confirmé la variation élevée de l'étalement en fonction du pourtour moyen du tronc, le problème de l'auto-atténuation gamma dans le corps humain et celui de la géométrie cristal-sujet ont été systématiquement étudiés. On montre que lorsque l'épaisseur du corps varie, la variation de l'auto-atténuation γ peut être pratiquement compensée – de 0,4–1,5 MeV – pour une répartition homogène, par la variation du carré de la distance au cristal. Le profil du fauteuil doit alors être quasi-elliptique (réponse constante sous le «photopeak» dans un plan de symétrie vertical pour une source ponctuelle de 1,33 ou 0,662 MeV) avec un demi-axe vertical de 62 cm et un demi-axe horizontal de 50 cm.

Dans cette géométrie, les mesures de 6 groupes de 50 sujets de 20 ans nous ont montré que la concentration moyenne de potassium est indépendante du périmètre moyen du tronc, du poids, de la taille et de la grandeur (poids:taille)^{1/2}. La concentration moyenne est de $2,14 \pm 0,02$ (S.E.) pour l'homme et de $1,58 \pm 0,02$ g K/kg de poids pour la jeune fille.

La même géométrie cristal-sujet est sans autre applicable – avec une légère correction pour les variations du rapport photo:total – à la mesure de radioéléments à répartition non homogène tels que le ^{47}Ca ou le ^{85}Sr .

⁴⁷ Gauger & Co. in Zürich built the steel room with old steel manufactured by von Roll in Gerlafingen. Ing. H. Weiss and J. Scherrer Söhne, Zürich, carried out the inner equipment.

SPECIALIA

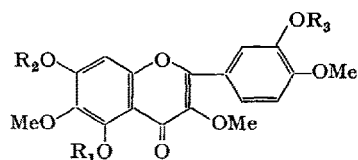
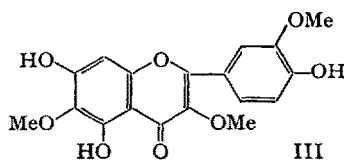
Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces brèves communications. – Für die Kurzmitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed in the authors' brief reports. – Ответственность за короткие сообщения несёт исключительно автор. – El responsable de los informes reducidos, está el autor.

The Syntheses of Centaureidin and 5,7,3'-Trihydroxy-3,8,4'-trimethoxyflavone

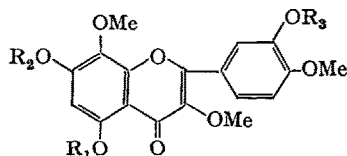
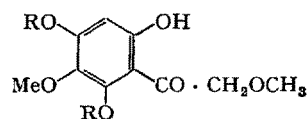
Centaurein (I) was isolated from roots of *Centaurea jacea* L. by BRIDEL et al.¹, its hydrolysis (I) with sulphuric acid afforded centaureidin (II). FARKAS et al.² established the structure of II to be 5,7,3'-trihydroxy-3,6,4'-trimethoxyflavone. Recently, II have also been isolated from the *Centaurea* species by BOHLMANN et al.³. II is a structural isomer of jaceidin (III), which has been isolated from the same plant^{3,4} and synthesized by the present author⁵. This paper describes syntheses of II and 5,7,3'-trihydroxy-3,8,4'-trimethoxyflavone (IV), an isomer of II, from 2,4,6-trihydroxy-3, ω -dimethoxyacetophenone (V) according to a modified procedure reported earlier^{5,6}.

Allan-Robinson's reaction of keton V with *O*-benzylisovanillic anhydride and potassium *O*-benzylisovanillate was expected to afford 2 isomeric cyclization products VI and VII. The isolation of both products at this stage

was eventually not accomplished. The flavone VI [m.p. 163–164°, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 255 (4.28), 272 (4.21), 348 (4.34). Found: C, 66.41; H, 4.90. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_8$ requires: C, 66.66; H, 4.92%] and the flavone VII, an isomer of VI [m.p. 148–149°, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 257.5 (4.30), 276 (4.27), 340 (4.20), 362_{sh} (4.20). Found: C, 66.61; H, 4.91. $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_8$ requires: C, 66.66; H, 4.92%] were obtained only after purification via acetylation, followed by hydrolysis. Catalytic hydrogenolysis of VI over palladium charcoal yielded the desired flavone II [m.p. 196–197°, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 257 (4.29), 271 (4.22), 293 (3.99), 351 (4.32). Found: C, 59.79; H, 4.35. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$ requires: C, 60.00; H, 4.48%] (lit.² m.p. 196°) (triacetate: m.p. 174–175.5°, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 328 (4.00), 344 (4.06)]. Ethylation of II by the usual method gave 5,7,3'-triethoxy-3,6,4'-

I $R_1 = R_3 = H$ $R_2 = \beta\text{-D-glucosyl}$ II $R_1 = R_2 = R_3 = H$ VI $R_1 = R_2 = H$ $R_3 = C_6H_5CH_2$ VIII $R_1 = R_2 = R_3 = Et$ 

III

IV $R_1 = R_2 = R_3 = H$ VII $R_1 = R_2 = H$ $R_3 = C_6H_5CH_2$ V $R = H$ IX $R = Et$

trimethoxyflavone (VIII) [m.p. 104.5–105.5°, UV λ_{max}^{EtOH} nm (log ϵ): 242 (4.32), 335 (4.36). Found: C, 64.77; H, 6.24. $C_{24}H_{28}O_8$ requires: C, 64.85; H, 6.35%], which was also prepared from 4,6-diethoxy-5, ω -dimethoxy-2-hydroxyacetophenone (IX)⁵ and *O*-ethylisovanillic anhydride by an unambiguous method. IR- and UV-spectral data of the synthetic II was in full accord with that of the natural product². Partial synthesis of the glucoside I had been carried out earlier², so the total synthesis of I is now accomplished.

Debenzylation of VII afforded 5,7,3'-trihydroxy-3,8,4'-trimethoxyflavone (IV) [m.p. 213.5–214.5°, UV λ_{max}^{EtOH} nm (log ϵ): 260 (4.44), 275.5 (4.47), 360 (4.33).

Found: C, 59.91; H, 4.37. $C_{18}H_{16}O_8$ requires: C, 60.00; H, 4.48%. Its triacetate (m.p. 144–145°) and triethyl ether (m.p. 152.5–153°) were also prepared.

Zusammenfassung. Die Synthese von Centaureidin (5,7,3'-Trihydroxy-3,6,4'-trimethoxyflavon) aus 2,4,6-Trihydroxy-3, ω -dimethoxyacetophenon wird beschrieben.

T. HORIE⁷

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokushima (Japan), 4 June 1968.

¹ M. BRIDEL and G. CHARAUX, C. r. hebdom. Séanc. Acad. Sci., Paris 175, 833, 1168 (1922).

² L. FARKAS, L. HORHAMMER, H. WAGNER, H. ROSLER and R. GURNIAC, Chem. Ber. 97, 1666 (1964).

³ F. BOHLMANN and C. ZDERO, Tetrahedron Lett. 33, 3239 (1967).

⁴ L. FARKAS, L. HORHAMMER, H. WAGNER, H. ROSLER and R. GURNIAC, Chem. Ber. 97, 610 (1964). – J. H. BOWIE and D. W. CAMERON, J. chem. Soc. 5651 (1965).

⁵ K. FUKUI, T. MATSUMOTO, S. NAKAMURA, M. NAKAYAMA and T. HORIE, Experientia 24, 108 (1968); Bull. chem. Soc. Japan 41, No. 6 (1968).

⁶ K. FUKUI, M. NAKAYAMA and T. HORIE, Experientia 24, (1968), in press.

⁷ The author wishes to express his gratitude to Prof. K. FUKUI, Hiroshima University, for his kind encouragement.

A New Partial Synthesis of Holaphyllamine

Holaphyllamine (3 β -amino- Δ^5 -pregnen-20-one) (III) was isolated in 1959 from *Holarrhena floribunda* by a French research group¹. Shortly thereafter, a partial synthesis of this alkaloid starting with Δ^5 -pregnen-3 β -ol-20-one was reported².

Our earlier studies³ on the conversion of 3 α ,6 α -ditosyloxy-5 β -steroids into the corresponding 3 β -substituted Δ^5 -compounds led us to the conclusion that an improved partial synthesis of III can be developed employing 5 β -pregnane-3 α ,6 α -diol-20-one (I) as the starting substance. This assumption was confirmed by a preliminary experiment carried out on methyl 3 α ,6 α -ditosyloxy-5 β -cholanate which by azidolysis and concomitant dehydro-sylation gave methyl 3 β -azido- Δ^5 -cholanate (m.p. 95–97° from MeOH) in 58% yield. Similarly 3 α ,6 α -ditosyloxy-5 β -pregnan-20-one (IIa) could be converted into 3 β -azido- Δ^5 -pregnen-20-one (IIa) (m.p. 87–89° from MeOH).

The azidolyses with concomitant dehydro-sylation were performed on heating 1 part of 3 α ,6 α -ditosyloxy-5 β -steroid for 5 h at 85–90° in N_2 atmosphere with 3 parts of NaN_3 in 15 parts of DMSO.

Ketalization of the azido compound IIa with ethylene glycol afforded 3 β -azido-20,20-ethylenedioxy- Δ^5 -pregnene

¹ M. M. JANOT, A. CAVÉ and R. GOUTAREL, Bull. Soc. chim. Fr. 896 (1959).

² R. GOUTAREL, A. CAVÉ, L. TAN and M. LEBOEUF, Bull. Soc. chim. Fr. 646 (1962); R. GOUTAREL, H. R. MAHLER, G. GREEN, Q. KHUONG-HUU, A. CAVÉ, C. CONREUR, F. X. JARREAU and J. HANNART, Bull. Soc. chim. Fr. 4575 (1967).

³ F. HODOSAN, N. SERBAN, A. BALOGH and I. JUDE, Z. Chem. 1, 29 (1961); Bull. Soc. chim. Fr. 713 (1962); Z. Chem. 4, 67 (1964); F. HODOSAN, I. JUDE and N. SERBAN, Bull. Soc. chim. Fr. 2691 (1964).