

Die leicht opaleszierende Lösung wurde dreimal mit je 10 ccm Chloroform ausgezogen, wobei unveränderte Tropasäure und gebildete Atropasäure entfernt wurden. Dann stellte man die wäßrige Schicht mittels einer konz. Kaliumcarbonatlösung auf p_H 10 ein und extrahierte die Base rasch fünfmal mit je 10 ccm Chloroform. Die mit Natriumsulfat getrocknete Chloroformlösung wurde filtriert und bei Raumtemperatur i. Vak. verdampft. Der Rückstand bestand aus 0.12 g kristallisiertem *S*(-)-*Hyoscyamin*-[methyl- ^{14}C]. Schmp. 108°. Die Ausb. betrug, auf Tropin bezogen, 63.1 %, auf $^{14}CH_3$ bezogen, 25.3 % d. Th. Spezif. Aktivität: 213400 m μ C/mMol.

Die Aktivitätsbestimmung erfolgte nach Überführung in $^{14}CO_2$ in einem im GM-Bereich arbeitenden Gaszählerapparat mit innerer Füllung.

LÓRÁND FARKAS und JÓZSEF VÁRADY

Über die Ringisomerisierung von Isoflavonen, IV¹⁾

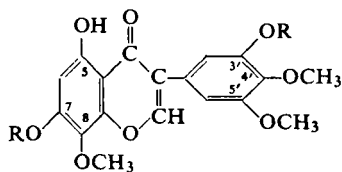
Direktsynthese des Irogenins *)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest
(Eingegangen am 3. August 1960)

Herrn Professor W. Treibs zum 70. Geburtstag

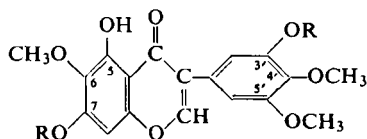
Das aus Isoirigenin gewonnene 7.3'-Dibenzylderivat wurde mittels Kaliumäthylats zum 7.3'-Dibenzylderivat des Irogenins isomerisiert und aus diesem durch Hydrogenolyse Irogenin dargestellt, das mit dem Naturprodukt aus *Iris florentina* identisch ist.

Im Jahr 1893 wurde Irogenin erstmals aus dem Rhizom von *Iris florentina*²⁾ isoliert. Die Strukturaufklärung als 5.7.3'-Trihydroxy-6.4'.5'-trimethoxy-isoflavon (II) erfolgte jedoch erst 35 Jahre später³⁾.



I: R = H

III: R = C₆H₅CH₂



II: R = H

IV: R = C₆H₅CH₂

Nach einer vor kurzem erschienenen vorläufigen Mitteilung gelang es W. BAKER und Mitarbeitern⁴⁾, II aus einer Mischung von Isoirigenin (I) und Irogenin (II), die sie aus [2.4.6-Trihydroxy-3-methoxy-phenyl]-[3-hydroxy-4.5-dimethoxy-benzyl]-keton durch Ringschluß er-

*) Vorläufige Mitteilung in Tetrahedron Letters [London], im Druck.

1) III. Mitteil.: L. FARKAS und J. VÁRADY, Acta chim. Acad. Sci. hung., im Druck.

2) G. DE LAIRE und F. TIEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2010 [1893].

3) W. BAKER und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1928, 1022.

4) Tetrahedron Letters [London], Nr. 5, S. 6 [1960].

halten hatten, papierchromatographisch abzutrennen und durch den Schmelzpunkt mit dem Naturprodukt zu identifizieren.

Wie wir an anderer Stelle¹⁾ bereits beschrieben haben, konnten wir Isoirigenin (I) als alleiniges Produkt der partiellen Entmethylierung des leicht darstellbaren 5.8.4'.5'-Tetramethoxy-7.3'-dihydroxy-isoflavons gewinnen. Die Benzylierung von I führte in guter Ausbeute (78% d. Th.) zu III. III wurde durch Einwirkung von Kaliumäthylat⁵⁾ in 89-proz. Ausbeute zum 5-Hydroxy-6.4'.5'-trimethoxy-7.3'-dibenzoyloxy-isoflavon (IV) isomerisiert. Die Entbenzylierung zu II geschah auf katalytischem Wege. Das synthetische Irogenin (II) erwies sich auf Grund aller Eigenschaften mit dem natürlichen Produkt völlig identisch.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, für die Ausführung der Mikroanalysen Frl. ILONA BATTÁ.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

5-Hydroxy-8.4'.5'-trimethoxy-7.3'-dibenzoyloxy-isoflavon (III): Ein Gemisch von 0.6 g *Isoirigenin* (I)¹⁾, 12 ccm über Kaliumcarbonat getrocknetem Aceton, 0.6 g Natriumjodid, 2 g Kaliumcarbonat und 0.6 ccm *Benzylchlorid* wurde 2.5 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzte man das Reaktionsgemisch mit Wasser, um die anorganischen Salze in Lösung zu bringen. Der abgeschiedene feste Stoff wurde nach dem Abkühlen filtriert, mit wenig Äthanol gewaschen, getrocknet und aus Aceton/Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.7 g, cremefarbene Säulen vom Schmp. 117°, die mit methanol. Eisen(III)-chlorid eine rötliche Färbung geben.

$C_{32}H_{28}O_8$ (540.5) Ber. C 71.10 H 5.22 Gef. C 70.97 H 5.21

8.4'.5'-Trimethoxy-7.3'-dibenzoyloxy-5-acetoxy-isoflavon: Ein Gemisch von 0.040 g *III*, 1 ccm *Acetanhydrid* und 0.06 g Natriumacetat wurde 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, sodann noch 1 Stde. zum Sieden erhitzt und in kaltes Wasser gegossen. Der abgeschiedene feste Stoff wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 91–92°. Farblose, kleine Stäbchen, die mit Eisen(III)-chlorid in Methanol keine Reaktion geben.

$C_{34}H_{30}O_9$ (582.6) Ber. C 70.09 H 5.19 Gef. C 69.96 H 5.12

5-Hydroxy-6.4'.5'-trimethoxy-7.3'-dibenzoyloxy-isoflavon (IV): Eine Lösung von 0.45 g fein gepulvertem *III* in 45 ccm Kaliumäthylat (2 g Kalium in 100 ccm absol. Äthanol) wurde 12 Min. am Rückflußkühler gekocht, sodann in einem Eis/Kochsalz-Gemisch gekühlt und mit 10-proz. Salzsäure kongosauer gemacht. Nach Versetzen mit wenig Wasser schied sich eine feste Substanz ab, die filtriert, mit Wasser gewaschen und aus absol. Äthanol umkristallisiert wurde. 0.4 g farblose Säulen, Schmp. 150–151°. Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol ist schwach rötlich.

$C_{32}H_{28}O_8$ (540.5) Ber. C 71.10 H 5.22 Gef. C 70.92 H 5.21

6.4'.5'-Trimethoxy-7.3'-dibenzoyloxy-5-acetoxy-isoflavon wurde wie das 8-Methoxy-Isomere erhalten. Schmp. 172–173°. Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol ist negativ.

$C_{34}H_{30}O_9$ (582.6) Ber. C 70.09 H 5.19 Gef. C 70.05 H 5.40

Synthet. Irogenin, 5.7.3'-Trihydroxy-6.4'.5'-trimethoxy-isoflavon (II): Eine Lösung von 0.1 g *IV* in 20 ccm absol. Äthanol nahm in Gegenwart von Palladium/Tierkohle 2 Moll.

*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

⁵⁾ T. R. SESHADRI und H. L. DHAR, *Tetrahedron* [London] 7, 77 [1959]; L. FARKAS und J. VÁRADY, *Chem. Ber.* 93, 1269 [1960].

Wasserstoff auf. Aus dem Filtrat vom Katalysator destillierte man einen Teil des Äthanols ab, wonach sich 0.045 g fast farbloser Tafeln abschieden. Schmp. 191—192° (Lit.: 186°²⁾, 190.5—191.5°³⁾). Der Misch-Schmelzpunkt mit authent. *Irigenin* zeigte keine Depression. Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol ist rot-gelb.

$C_{18}H_{16}O_8$ (360.3) Ber. 3 CH_3O 25.83 Gef. CH_3O 25.76

Synthet. 5.7.3'-Triacetyl-irigenin: Ein Gemisch von 0.011 g *Irigenin*, 0.02 Natriumacetat und 1 ccm *Acetanhydrid* wurde 1 Stde. gekocht und in bekannter Weise aufgearbeitet. Schmp. 126—127° (aus verd. Äthanol) (Lit.²⁾: 122°). Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol ist negativ.

$C_{24}H_{22}O_{11}$ (486.4) Ber. 3 CH_3O 19.14 Gef. CH_3O 19.01

5-Hydroxy-6.7.3'.4'.5'-pentamethoxy-isoflavan: 0.010 g synthet. *Irigenin* (II) wurden mittels *Dimethylsulfats* wie üblich methyliert. Ausb. 0.011 g lange Nadeln (aus wäbr. Äthanol), Schmp. 167—168° (Lit.³⁾: 163°); mit einem auf anderem Wege gewonnenen authent. Präparat ergab sich keine Schmp.-Depression. Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol ist grün.

$C_{20}H_{20}O_8$ (388.4) Ber. 5 CH_3O 39.95 Gef. CH_3O 39.88

GÜNTER HILGETAG, KARL-HEINZ SCHWARZ, HERBERT TEICHMANN und GERHARD LEHMANN

Beiträge zur Chemie der Thiophosphate, XI¹⁾

Zur Reaktion tertiärer Thionophosphorsäureester mit Silbersalzen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 3. August 1960)

Herrn Professor Dr. Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Monoentalkylierung von Trialkylthionophosphaten mit Silbernitrat erfolgt über intermediäre Bildung von Komplexen, in denen die Esterbindungen außerordentlich stark gelockert sind. Aktivierungen durch Komplexbildung gestatten sogar die Ablösung von Arylresten aus Triarylestern. Isolierung und Abbau einiger Thionophosphat-silber(I)-Komplexe werden beschrieben.

Bereits vor 50 Jahren fand P. PISTSCHIMUKA^{2,3)}, daß Trialkylthionophosphate durch Silbernitrat oder -nitrit monoentalkyliert werden unter Bildung von Silberdialkylthionophosphaten und Alkylnitrat- bzw. -nitriten. Wir haben diese Reaktion gelegentlich für präparative Zwecke verwendet, da sie im Gegensatz zu den meisten anderen Entalkylierungsmethoden^{4,5)} ausschließlich *O.O*-Dialkyl-thiophosphate, niemals aber deren Thiol-Isomeren, liefert.

¹⁾ X. Mitteil.: G. HILGETAG und G. LEHMANN, J. prakt. Chem. [4], im Druck.

²⁾ J. prakt. Chem. [2] **84**, 746 [1911].

³⁾ J. russ. physik.-chem. Ges. **44**, 1406 [1912]; C. **1913** I, 1581.

⁴⁾ G. HILGETAG, G. LEHMANN, A. MARTINI, G. SCHRAMM und H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] **8**, 207 [1959].

⁵⁾ G. HILGETAG und H. TEICHMANN, J. prakt. Chem. [4] **8**, 90 [1959].