

## 5. Étude de quelques isoflavones par spectrophotométrie infrarouge

par A. Jacot-Guillarmod et A. Piguet

(9 XI 62)

Les composés de la série de l'isoflavone possèdent une fonction carbonyle conjuguée avec une double liaison. Nous avons étudié l'influence de quelques substituants en positions 2, 5 et 7 sur la fréquence d'absorption dans l'infrarouge de cette fonction carbonyle. Les résultats que nous avons obtenus sont groupés dans le Tableau 1.

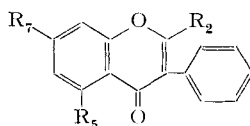


Tableau 1. *Isoflavones I-XII; absorption IR de la fonction carbonyle*

|      | R <sub>2</sub>                   | R <sub>5</sub> | R <sub>7</sub>                 | Absorption IR (C=O)<br>$\nu$ cm <sup>-1</sup> |
|------|----------------------------------|----------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|
| I    | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | OH                             | 1620                                          |
| II   | COOH                             | H              | OH                             | 1620                                          |
| III  | H                                | H              | OH                             | 1620                                          |
| IV   | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 1620                                          |
| V    | COOH                             | H              | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 1620                                          |
| VI   | H                                | H              | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 1625                                          |
| VII  | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | OH             | OH                             | 1650-1640                                     |
| VIII | COOH                             | OH             | OH                             | 1650-1640                                     |
| IX   | H                                | OH             | OH                             | 1650                                          |
| X    | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | OH             | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 1650                                          |
| XI   | COOH                             | OH             | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 1650                                          |
| XII  | H                                | OH             | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 1650                                          |

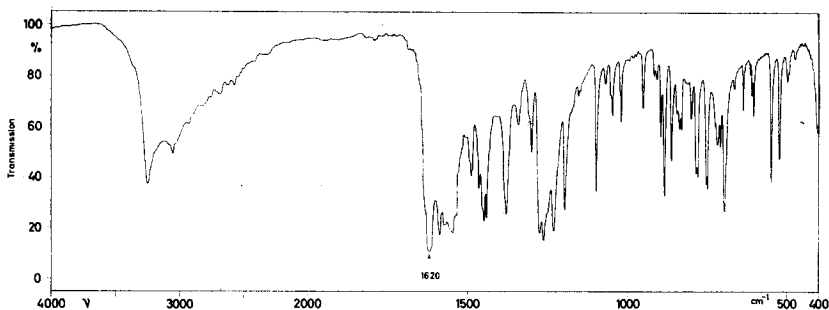
D'emblée, on s'aperçoit d'une anomalie: en effet, dans le cas du dérivé hydroxy-7-isoflavone, la bande caractéristique C=O se situe aux environs de 1620 cm<sup>-1</sup> (voir spectre N° 1); il en est de même si la position 2 est substituée par un reste carboxy ou carbéthoxy (composés I-VI). Or, il est connu que la fréquence d'absorption de la fonction cétonique  $\alpha$ - $\beta$  non saturée se trouve dans la région 1685-1665 cm<sup>-1</sup>. Certes, cette bande peut subir un déplacement vers les basses fréquences s'il y a chélation (l'hydroxy-1-acétonaphtone-2 absorbe à 1625 cm<sup>-1</sup> <sup>1)</sup>); toutefois, tel n'est pas le cas dans les isoflavones citées ci-dessus.

L'introduction d'une fonction hydroxyle en 5 conduit à des isoflavones chélatées (substances VII-XII); la preuve en est donnée par le fait que l'absorption OH dans la région 3500 cm<sup>-1</sup> est inexistante dans les composés éthoxy-7-hydroxy-5 X et XII.

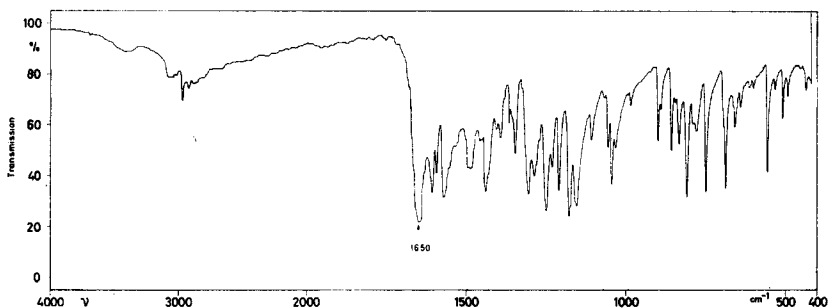
Dans nos exemples, on remarquera que la chélation ne provoque pas de déplacement de la bande C=O vers les basses fréquences; au contraire, cette dernière se situe maintenant à 1650 cm<sup>-1</sup> (voir spectre N° 2).

<sup>1)</sup> J. HANSBERGER, J. Amer. chem. Soc. 72, 5626 (1950).

HERGERT & KURTH<sup>2)</sup> ont observé une anomalie semblable: La bande C=O de l'hydroxy-5-tétraméthoxy-3,3',4',7-flavone apparaît à 1657 cm<sup>-1</sup>; l'absorption descend à 1627 cm<sup>-1</sup> quand l'hydroxyle 5 est remplacé par un groupe méthoxy.

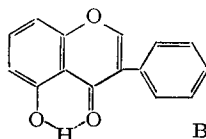
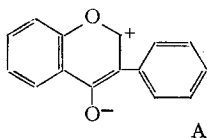


*Spectre IR N° 1: Hydroxy-7-isoflavone*



*Spectre N° 2: Ethoxy-7-hydroxy-5-isoflavone*

On peut supposer, dans le cas des isoflavones, l'existence d'une forme de résonance (A), laquelle expliquerait l'absorption anormalement basse de la fonction



C=O. La probabilité d'existence d'une telle forme serait moindre lorsque la molécule est chélatée (B), c'est-à-dire quand il y a un groupement hydroxyle en position 5; de ce fait, la bande C=O serait déplacée vers les hautes fréquences.

**Partie expérimentale.** – *Synthèse des isoflavones.* Nous avons mis en œuvre la technique décrite par BAKER et coll.<sup>3)</sup>, qui consiste à provoquer une cyclisation des dérivés de l'*o*-hydroxyphényl-benzyl-cétone avec le chlorure d'éthoxalyle. Ainsi, pour l'obtention des isoflavones ayant une fonction OH en 7, nous sommes partis de la (dihydroxy-2,4-phényl)-benzyl-cétone<sup>4)</sup>; dans le cas des composés 5-OH, 7-OH, nous avons utilisé la (trihydroxy-2,4,6-phényl)-benzyl-cétone<sup>4)</sup>.

<sup>2)</sup> H. L. HERGERT & E. F. KURTH, J. Amer. chem. Soc. 75, 1622 (1953).

<sup>3)</sup> W. BAKER et coll., J. chem. Soc. 1953, 1852.

<sup>4)</sup> G. BADCOCK et coll., J. chem. Soc. 1950, 2961.

La cyclisation avec le chlorure d'éthoxalyle conduit aux dérivés 2-carbéthoxy I et VII. Les isoflavones IV et X ont été obtenues respectivement à partir de I et VII, par action de  $C_2H_5I$  en quantité équimoléculaire dans l'acétone, en présence de carbonate de potassium<sup>4)</sup>. La saponification de I, VII, IV et X a conduit respectivement aux dérivés II, VIII, V et XI.

Par décarboxylation des carboxy-2-isoflavones II et VIII (chauffage à environ 10° en-dessus du point de fusion), nous avons obtenu les substances III et IX. Les composés VI et XII ont été synthétisés à partir de III et de IX, par action de  $C_3H_5I$ .

Les points de fusion des isoflavones ainsi obtenues sont indiqués dans le tableau 2.

Tableau 2. *Isoflavones I–XII (Cristallisation d'un mélange alcool-eau)*

|     | P.F. obtenu <sup>5)</sup><br>°C | P.F. littérature <sup>3)</sup><br>°C |      | P.F. obtenu <sup>5)</sup><br>°C | P.F. littérature <sup>3)</sup><br>°C |
|-----|---------------------------------|--------------------------------------|------|---------------------------------|--------------------------------------|
| I   | 212                             | 211                                  | VII  | 230                             | 230                                  |
| II  | 244–245                         | 247                                  | VIII | 251–254                         | 255                                  |
| III | 212–214                         | 213                                  | IX   | 191–193                         | 195                                  |
| IV  | 123–124                         | –                                    | X    | 88–91                           | –                                    |
| V   | 224–227                         | –                                    | XI   | 176–179                         | –                                    |
| VI  | 152–154                         | –                                    | XII  | 138                             | –                                    |

*Spectrophotométrie IR.* Les spectres IR ont été déterminés à l'aide du spectrophotomètre PERKIN-ELMER double faisceau, modèle 125. Les substances étaient incorporées à du KBr.

#### SUMMARY

The infra-red absorption band of the carbonyl function of isoflavones lies in the region of  $1620\text{ cm}^{-1}$ ; the absorption frequency becomes approx.  $1650\text{ cm}^{-1}$  when an OH group is in the 5 position.

Battelle Memorial Institute, Genève

<sup>5)</sup> P.F. corrigés.

## 6. Fluoreszierende Stoffe aus *Ephestia kühniella* ZELLER

### 4. Mitteilung<sup>1)</sup>

## Synthese von Erythropterin, Ekapterin und Lepidopterin

von M. Viscontini und H. Stierlin

(1. X. 62)

In früheren Arbeiten<sup>2)</sup> haben wir gezeigt, dass an der Doppelbindung des Pyrazinrings eines dihydrierten Pterins<sup>3)</sup>, dem wir die Struktur des 7,10-Dihydropterins (II) zuteilten, das aber auch 9,10-Dihydropterin (III) sein könnte, und das wir darum

<sup>1)</sup> 3. Mitteilung: M. VISCONTINI & H. STIERLIN, *Helv.* 45, 2379 (1962).

<sup>2)</sup> M. Viscontini & H. R. WEILENMANN, *Helv.* 42, 1854 (1959); H. S. FORREST *et al.*, *Helv.* 43, 1005 (1960).

<sup>3)</sup> Wir beabsichtigen, von nun an in unseren Veröffentlichungen das 2-Amino-6-hydroxy-pteridin (I) als «Pterin» zu bezeichnen, da I das Gerüst aller bis jetzt in der Natur gefundenen Pterine bildet. Xanthopterin (VIII) z. B. ist demnach 8-Hydroxypterin.

