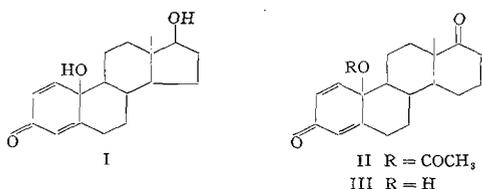


Pathologisch-chemischen Analyse, X A., B II, S. 323. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955. — ³) STERN, K.G.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 204, 259 (1932). — ⁴) JÓZSEWICZ, S.: Bull. Soc. Amis Sci. et Lettres Poznań [Pologne] (im Druck). — ⁵) ВУТНЕ, H.: Z. physik. Chem. Abt. A 164, 161 (1933). — ⁶) SCHULTES, H., u. U. GOHR: Angew. Chem. 49, 420 (1936).

Oxydation von Östron mit Bleitetraacetat

Wir haben, erstmals vor zwei Jahren^{1), 2)}, über die Darstellung des bis dahin unbekannt 17 β -Hydroxy-östra-p-chinols-(10 ξ) (I)*) berichtet³⁾, das durch Oxydation von Östradiol-17-monoacetat mit Bleitetraacetat und Umesterung des erhaltenen Chinolacetats gewonnen wird. Das Erscheinen einer Arbeit von GOLD und SCHWENK⁴⁾, die sich ebenfalls mit der Darstellung von Östra-p-chinolen befassen, veranlaßt uns, auch unsere am Östron erhobenen Befunde mitzuteilen.

Oxydation von Östron mit Bleitetraacetat (4 Äquiv. aktives Acetoxyl) in Eisessig liefert, ebenso wie Östradiol-17-monoacetat, ein dunkles Harz. Daraus läßt sich durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (Woelm, anionotrop, Akt. IV) 17-Oxo-östra-p-chinol-(10 ξ)-acetat (II)*) abtrennen. Schmelzpunkt (aus Aceton und Methanol) 237 bis 238° (Zers.), C₂₀H₂₄O₄



Ber. C 73,14, H 7,37; Gef. C 73,30, H 7,52 [α]_D²⁰ + 30,5° (1% i. Dioxan); λ _{max} 248 m μ , ϵ _{max} 13000 i. Äthanol. Das IR-Spektrum zeigt die folgenden Hauptbanden (in KBr): ν (C=O_{Ester}, Keton) 5,75, ν (C=O_{Konj.}) 5,98, ν (C=C_{Konj.}) 6,11, 6,20. Beweisend für die Konstitution des Chinolacetats II ist seine Reduktion mit Zink in Eisessig, die Östron zurückliefert. Entsprechend den bei der Darstellung von I und von Tetralin-p-chinol⁵⁾ gesammelten Erfahrungen führt Behandlung von II mit katalytischen Mengen von Kaliumcarbonat in Methanol bei Zimmertemperatur in praktisch quantitativer Ausbeute zu 17-Oxo-östra-p-chinol-(10 ξ) (III). Schmp. (aus Aceton und Benzol) 208 bis 209°, C₁₈H₂₂O₃. Ber. C 75,50, H 7,74; Gef. C 75,63, H 7,74; [α]_D²⁰ + 58° (1% i. Dioxan); λ _{max} 238 m μ , ϵ _{max} 11900 i. Äthanol. Das IR-Spektrum zeigt die folgenden Hauptbanden (i. KBr): ν (OH) 2,97, ν (C=O_{Keton}) 5,75, ν (C=O_{Konj.}) 5,98, ν (C=C_{Konj.}) 6,14, 6,23. Reduktion von III mit Zink in Eisessig gibt erwartungsgemäß Östron.

Max-Planck-Institut für Biochemie, München

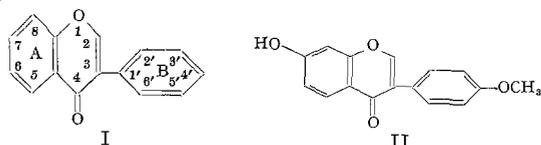
ERICH HECKER

Eingegangen am 4. Juli 1959

*) Zur Nomenklatur der Östra-p-chinole vgl. ³⁾.
¹⁾ HECKER, E.: Chemiker-Ztg. 82, 588 (1958). — ²⁾ MUELLER, G.C.: Laurentian Hormone Conference 1957; vgl. Recent Progr. Hormone Res. 14, 131, 133 (1958). — ³⁾ HECKER, E.: Chem. Ber. 92, 1386 (1959); vgl. Angew. Chem. 71, 379 (1959). — ⁴⁾ GOLD, A.M., u. E. SCHWENK: J. Amer. Chem. Soc. 80, 5683 (1958). — ⁵⁾ HECKER, E.: Fed. Proc. 16, 194 (1957). — HECKER, E., u. G.C. MUELLER: J. Biol. Chem. 233, 991 (1958).

Zur Biogenese des 7-Hydroxy-4'-methoxyisoflavons

Über die Biogenese der Isoflavone liegen bisher noch keine experimentellen Untersuchungen vor. Während bei der Biogenese des Cyanidins und Quercetins ein intakter Einbau des Kohlenstoffgerüsts des Phenylalanins, der Zimtsäure u. a. Phenylpropankörper in den Ring B und die C-Atome 2, 3 und 4 erfolgt^{1), 2)}, ist ein solcher Einbau bei den Isoflavonen (I) nicht möglich.



Es ist jedoch die Möglichkeit diskutiert worden, daß auch für die Isoflavone die primäre Vorstufe eine Phenylpropanverbin-

dung ist, wobei dann im Laufe der Biosynthese eine Phenylwanderung von C₂ nach C₃ erfolgen muß^{3), 4)}. Eine andere Möglichkeit wäre unter anderem, daß C₂ als C₇-Einheit (Formiat?) eingeführt wird⁴⁾.

Wir haben begonnen, diese Frage mit Hilfe von radioaktiven Vorstufen zu klären. Als Versuchspflanze wurde Rotklee (*Trifolium pratense*) gewählt, welcher in geringer Menge 7-Hydroxy-4'-methoxyisoflavon (II)*) enthält^{5), 6)}. Durch qualitative Untersuchung des Isoflavongehaltes vom Keimlingsstadium an wurde festgestellt, daß sich für die Versuche etwa 4 Wochen alte Pflänzchen am besten eignen. Die papierchromatographische Reinigung von II mit Methanol oder Aceton/H₂O (1:1) als Lösungsmittel gelang nicht vollständig, da hierbei eine andere Verbindung, die mit Echtblausalz B rotviolett kuppelt, denselben R_F-Wert wie II besitzt (II kuppelt nicht mit dem Diazoniumsalz). Eine sehr gute Trennung gelang jedoch mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie⁷⁾ mit Benzol + 8 Vol.-% Äthanol. Bei den Versuchen mit den radioaktiven Verbindungen wurde das durch Papierchromatographie vorgereinigte Isoflavon noch 2mal durch Dünnschichtchromatographie gereinigt. In mehreren Versuchen wurde der Einbau von DL-Phenylalanin-[carboxyl-¹⁴C], Acetat-[1-¹⁴C] und Formiat-[¹⁴C] geprüft. Hierzu erhielten je 10 Kleeblätter etwa gleicher Größe je 10 μ C (5 μ Mole) der angegebenen Verbindungen in dest. H₂O. Nach 48 Std wurden die Pflänzchen aufgearbeitet. Zur Aktivitätsbestimmung wurde jeweils die Zone des Isoflavons aus dem Dünnschichtchromatogramm herausgekratzt und in „unendlich dicker“ Schicht unter dem Methandurchflußzählrohr gemessen. Die erhaltenen Werte zeigt die Tabelle.

Tabelle. Aktivität von Isoflavon in „unendlich dicker“ Schicht an Kieselgur nach Gabe gleicher Aktivitätsmengen der eingesetzten Verbindungen

Eingesetzte Verbindung	Isoflavon
Phenylalanin-[carboxyl- ¹⁴ C]	532 ipm*)
Acetat-[1- ¹⁴ C]	137 ipm
Formiat-[¹⁴ C]	33 ipm

*) Impulse pro min ohne Nulleffekt.

Wie die Meßwerte zeigen, wird Phenylalanin am wirksamsten eingebaut, Acetat wird ebenfalls eingebaut, während die Aktivität nach Gabe von Formiat nur sehr schwach ist. Diese vorläufigen Ergebnisse sprechen also für das Phenylalanin als Vorstufe und damit für eine Phenylwanderung im Laufe der Biosynthese. Trifft dies zu, so muß die Aktivität nach Gabe von carboxylmarkiertem Phenylalanin im C₄ des Isoflavons lokalisiert sein. Untersuchungen mit höherer Aktivität, um einen Abbau von II zur Lokalisation des Isotops durchführen zu können, sind im Gange.

Über die Untersuchungen soll später an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Chemisches Laboratorium der Universität, Freiburg i. Br.

HANS GRISEBACH und NORBERT DOERR

Eingegangen am 14. Juli 1959

*) Herrn Professor A. VIRTANEN, Finnland, danken wir für die Überlassung einer kleinen Menge dieser Verbindung zu Vergleichszwecken.

¹⁾ GRISEBACH, H.: Z. Naturforsch. 13b, 335 (1958). — ²⁾ UNDERHILL, E.W., J.E. WATKIN u. A.C. NEISH: Canad. J. Biochem. Physiol. 35, 219 (1957). — ³⁾ GEISSMAN, T.A., u. E. HINREINER: Bot. Rev. 18, 207 (1952). — ⁴⁾ ROBINSON, R.: The Structural Relations of Natural Products, S. 41. Oxford: Clarendon Press 1955. — ⁵⁾ BATE-SMITH, E.C., u. T. SWAIN: Chem. and Ind. 1953, 1127. — ⁶⁾ VIRTANEN, A.I., u. P.K. HETALA: Acta chem. scand. 12, 579 (1958). — ⁷⁾ STAHL, E.: Chemiker-Ztg. 82, 323 (1958).

Neue Alkaloide aus *Papaver amurense*

Bei der Untersuchung von *Papaver amurense* Hort., über dessen Inhaltsstoffe sich in der Literatur keine Angaben finden, isolierten wir aus frischen Pflanzen, die bei Wernigerode angebaut und zur Blütezeit geerntet worden waren, drei mit bekannten Alkaloiden nicht zu identifizierende Basen, denen wir die Namen Amurin, Amuronin und Amurolin geben.

Amurin, C₁₉H₁₉NO₄ (gef. C 70,18, H 5,93, N 4,34, OCH₃ 9,15, N-CH₃ 3,53; ber. C 70,14, H 5,89, N 4,31, OCH₃ 9,53, N-CH₃ 4,62), Schmp. 213 bis 215° (aus Aceton), [α]_D²⁵: +10° (c = 1,0; CHCl₃), enthält eine N-Methyl-, eine Methoxy- und eine Methylendioxy-Gruppe sowie eine α,β -ungesättigte Keton-Funktion (λ _{max}^{CHCl₃} 5,96 μ); Hydrojodid: Schmp. 216 bis