

GÉZA ZEMPLÉN † und LORÁND FARKAS

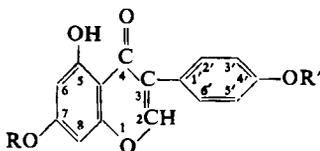
NOTIZ ÜBER DIE SYNTHESE DES PRUNITRINS

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Budapest

(Eingegangen am 2. Februar 1957)

Aus der Rinde einer Pflaumenart (*Prunus Serotina* L.) der Familie *Rosaceae* L. isolierte H. FINNEMORE¹⁾ im Jahre 1910 durch alkoholische Extraktion ein kristallinisches Glykosid, welches er Prunitrin nannte.

Bei der sauren Hydrolyse lieferte dieses Glykosid Prunetin und D-Glucose. FINNEMORE erkannte, daß das Entmethylierungsprodukt des Prunetins mit dem von A. G. PERKIN und L. H. HORSFALL²⁾ aus *Genista tinctoria* isolierten Genistein (I) identisch ist; in Bezug auf die Stellung der Methoxygruppe machte er jedoch keine endgültigen Feststellungen.



- I: R = R' = H
 II: R = CH₃, R' = H
 III: R = CH₃, R' = C₆H₁₁O₅
 IV: R = H, R' = C₆H₁₁O₅
 V: R = C₆H₁₁O₅, R' = H

N. NARASIMHACHARI und T. R. SESHADRI³⁾ isolierten im Jahre 1949 aus der Rinde einer anderen Pflaumenart (*Prunus puddum* L.) ein Isoflavon, das Prunusetin, dessen Identität mit dem schon bekannten Prunetin durch die weiteren Untersuchungen erwiesen wurde. F. E. KING und L. JURD⁴⁾ fanden das Prunetin im Splint von *Pterocarpus angolensis* L. aus der Familie der Leguminosen auf und K. VENKATARAMAN und Mitarbb.⁵⁾ stellte es zuerst synthetisch dar. Damit wurde die Annahme FINNEMORES¹⁾, wonach das Prunetin mit dem Genistein-7-methyläther (II) identisch sei, bewiesen. Da das Glykosid mit Eisen(III)-chlorid eine Farbreaktion gibt, muß nach den bisherigen Erfahrungen die Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 5 frei sein und der Zucker damit an das Hydroxyl in Stellung 4' gebunden sein (III).

Synthetisch wurden bis jetzt zwei Glucoside des Genisteins (I) dargestellt, das Sophoricosid⁶⁾ (IV) und das Genistin⁷⁾ (V). Für die Darstellung des Prunitrins bieten sich zwei Wege an: man könnte II mit dem passenden Halogenzucker kuppeln, oder aber IV partiell methylieren. Der letztere Weg führte zu dem gewünschten Glykosid (III).

Das Prunetin-4'-glucosid zeigte die von FINNEMORE angegebenen Eigenschaften; weiterhin waren auch alle physikalischen Eigenschaften des daraus durch saure

1) *Pharmac. J.* **31**, 604 [1910]; *C.* **1911** I, 665.

2) *J. chem. Soc.* [London] **1900**, 1310.

3) *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* **30**, 271 [1949]; *C. A.* **45**, 7647 [1951].

4) F. E. KING und L. JURD, *J. chem. Soc.* [London] **1952**, 3211.

5) K. VENKATARAMAN und Mitarbb., *Current Sci.* [Indien] **18**, 404 [1949].

6) R. BOGNÁR und V. SZABÓ, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **4**, 383 [1954].

7) G. ZEMPLÉN und L. FARKAS, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **76**, 1110 [1943].

Hydrolyse erhaltenen Aglykons identisch mit denen des schon an verschiedenen Stellen beschriebenen Prunetins. So gelang es uns, zugleich das Prunetin auf einem neuen Wege darzustellen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE ⁸⁾

Synthet. Prunitrin (5.4'-Dihydroxy-7-methoxy-isoflavon-glucosid-(4')) (III): Eine Suspension von 2 g *Sophoricosid (IV)* in 30 ccm Methanol wird mit 2 g K_2CO_3 und 2 ccm *Methyljodid* 5 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird die Lösung mit Eisessig angesäuert und zur Trockne verdampft. Man extrahiert heiß mit dreimal je 20 ccm Äthylacetat und versetzt die Lösung dann mit einigen Tropfen Wasser. Das Glykosid scheidet sich zuerst ölig ab. Nach 3–4 Tagen scheiden sich Stäbchen ab, deren alkoholische Lösung mit $FeCl_3$ eine bordeaux-rote Färbung gibt. Die Kristalle sintern von 130° ab, bei 160° entsteht eine undurchsichtige Schmelze, die bei 190° glasartig wird und bei 220 – 240° einen zusammenhängenden Meniscus bildet. Der Stoff gibt beim Trocknen i. Vak. bei 100° 3.6% Wasser ab (für 1 Mol. Kristallwasser ber. 3.9%); wasserfrei schmilzt er bei 235 – 236° .



$[\alpha]_D^{20}$: -15.4° (in Pyridin, ber. auf kristallwasserhaltige Substanz). Der Schmelzpunkt und die optische Drehung des Prunitrins wurden von FINNEMORE ¹⁾ nicht angegeben.

Synthet. Prunetin (5.4'-Dihydroxy-7-methoxy-isoflavon) (II): 0.2645g Prunitrin werden mit 15 ccm 50-proz. Methanol und 40 ccm 10-proz. Schwefelsäure 3 Stdn. gekocht. Das sich nach dem Abkühlen abscheidende Aglykon wird filtriert und solange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit $BaCl_2$ noch einen Niederschlag gibt. Ausb. 0.1395 g Aglykon (ber. 0.1415 g), das nach zweimaligem Umkristallisieren aus 5-proz. Methanol bei 239 – 240° schmilzt (FINNEMORE ¹⁾: 242° (korr.), KING und JURD ⁴⁾: 237 – 238°). In alkohol. Lösung erhält man mit $FeCl_3$ eine Farbreaktion. In Wasser löst sich das Produkt sehr schwer.



Die Verbindung wird auf bekannte Weise in die folgenden Derivate übergeführt: Prunetin-5.4'-diacetat, Schmp. 226 – 227° (Lit.: 224 – $226^{\circ 1)}$, $222.5^{\circ 2)}$; Prunetin-4'-methyläther, Schmp. 138 – 139° (Lit.: $145^{\circ 1)}$, $144^{\circ 2)}$; Prunetin-4'-methyläther-5-acetat, Schmp. 202° (Lit.: $202^{\circ 1,2)}$.

⁸⁾ Alle Schmelzpunkte unkorrigiert.