

Zur Messung wurde das Imid, in Tetrahydrofuran gelöst, zur Alkalilösung gegeben. Die Reaktion wurde im Bereich 20–100% Umsatz verfolgt, die Endpunkte wurden konduktometrisch bestimmt.

Das Tetrahydrofuran wurde, nach Entfernung der Peroxyde mit Eisen(II)-sulfat, 3 mal über Natrium destilliert und über Natrium aufbewahrt.

Der mittlere Fehler einer Meßreihe lag stets unter 3%. Die Abweichungen der Mittelwerte verschiedener Meßreihen waren kleiner als 5%.

## LORÁND FARKAS und JÓZSEF VÁRADY

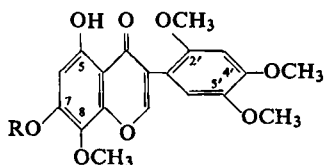
### Über die Ringisomerisierung von Isoflavonen, VI<sup>1)</sup>

#### Synthese des Caviunins\*)

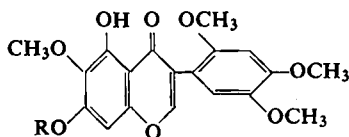
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest  
(Eingegangen am 21. März 1961)

Das aus Isocaviunin gewonnene 7-Benzylderivat wurde mittels Kaliumäthylats zum 7-Benzylderivat des Caviunins isomerisiert und aus diesem durch Hydrogenolyse Caviunin dargestellt, das mit dem Naturprodukt aus *Dalbergia nigra* identisch ist.

Vor kurzem gelang es O. R. GOTTLIEB und M. T. MAGALHAES<sup>2)</sup>, aus dem Holz von *Dalbergia nigra* Fr. Allem. Caviunin (II) zu isolieren und dessen Struktur aufzuklären.



I: R = H  
III: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>



II: R = H  
IV: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>

Wie wir an anderer Stelle<sup>1)</sup> bereits beschrieben haben, konnten wir *Isocaviunin* (I) als alleiniges Produkt der partiellen Entmethylierung des leicht darstellbaren 7-Hydroxy-5.8.2'.4'.5'-pentamethoxy-isoflavons gewinnen. Die Benzylisierung von I führte in guter Ausbeute (92% d. Th.) zu III. III wurde durch Einwirkung von Kaliumäthylat<sup>3)</sup> in 87-proz. Ausbeute zum 5-Hydroxy-6.2'.4'.5'-tetramethoxy-7-benzyl-oxy-isoflavon (IV) isomerisiert. Die Entbenzylisierung zu II geschah auf katalytischem Wege.

\*) Vorläuf. Mitteilung in Tetrahedron Letters [London] Nr. 6, 197–198 [1961].

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

2) J. org. Chemistry, im Druck. Privatmitteilung von Dr. O. R. GOTTLIEB, 1. März 1961.

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

Das synthetische *Caviunin* (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 das natürliche *Caviunin* Herrn Dr. O. R. GOTTLIEB, Rio de Janeiro, für die Ausführung der Mikroanalysen Frl. ILONA BATA.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

*5-Hydroxy-8.2'.4'.5'-tetramethoxy-7-benzyloxy-isoflavin (III)*: Ein Gemisch von 0.1 g *Isocaviunin* (I)<sup>1)</sup>, 2 ccm über Kaliumcarbonat getrocknetem Aceton, 0.05 g Natriumjodid, 0.1 g Kaliumcarbonat und 0.05 ccm *Benzylchlorid* wurde 1.5 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 Wasser gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 0.114 g farblose Nadeln von Schmp. 212–213°, die mit methanol. Eisen(III)-chlorid eine grünliche Färbung geben.

$C_{26}H_{24}O_8$  (464.5) Ber. C 67.23 H 5.21 Gef. C 67.03 H 5.13

*8.2'.4'.5'-Tetramethoxy-7-benzyloxy-5-acetoxy-isoflavin*: Ein Gemisch von 0.030 g *III*, 2 ccm *Acetanhydrid* und 0.1 g Natriumacetat wurde 0.5 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, sodann noch 10 Min. zum Sieden erhitzt und in kaltes Wasser gegossen. Der abgeschiedene feste Stoff wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 183–184° (0.025 g). Farblose Nadeln, die mit Eisen(III)-chlorid in Methanol keine Reaktion geben.

$C_{28}H_{26}O_9$  (506.5) Ber. C 66.39 H 5.17 Gef. C 66.55 H 4.98

*5-Hydroxy-6.2'.4'.5'-tetramethoxy-7-benzyloxy-isoflavin (IV)*: Eine Lösung von 0.3 g fein gepulvertem *III* in 30 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. 0.26 g farblose Nadeln, Schmp. 193–194°. Die Eisen(III)-Reaktion in Methanol ist grün. Der Misch-Schmp. mit *III* zeigte 12° Depression.

$C_{26}H_{24}O_8$  (464.5) Ber. C 67.23 H 5.21 Gef. C 67.12 H 5.14

*6.2'.4'.5'-Tetramethoxy-7-benzyloxy-5-acetoxy-isoflavin* wurde wie das 8-Methoxy-Isomere erhalten. Farblose Nadeln, Schmp. 175–176°. Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol ist negativ.

$C_{28}H_{26}O_9$  (506.5) Ber. C 66.39 H 5.17 Gef. C 66.42 H 5.13

*Caviunin (5.7-Dihydroxy-6.2'.4'.5'-tetramethoxy-isoflavin) (II)*: Eine Lösung von 0.24 g *IV* in 200 ccm absol. Äthanol nahm in Gegenwart von Palladium/Tierkohle die äquimolare Menge *Wasserstoff* auf. Aus dem Filtrat vom Katalysator destillierte man einen Teil des Äthanols ab, wonach sich 0.19 g fast farblose Nadeln abschieden. Schmp. 191–192°. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 192–193° (Lit<sup>2)</sup>: 191–193°). Der Misch-Schmp. mit natürlichem *Caviunin* zeigte keine Depression. Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol ist zuerst violett, später grün.

$C_{19}H_{18}O_8$  (374.3) Ber. 4  $CH_3O$  33.16 Gef.  $CH_3O$  33.08

\*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

5.7-Diacetyl-caviunin: Ein Gemisch von 0.04 g II, 0.2 g Natriumacetat und 2 ccm Acetanhydrid wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, sodann 10 Min. zum Sieden erhitzt und in bekannter Weise aufgearbeitet. Lange Nadeln aus Äthanol. Schmp. 199–200° (Lit<sup>2)</sup>: 198–200°). Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol ist negativ.

$C_{23}H_{22}O_{10}$  (458.4) Ber. 4  $CH_3O$  27.08 Gef.  $CH_3O$  26.95

ROLF HUISGEN, JÜRGEN SAUER und MICHAEL SEIDEL<sup>1)</sup>

Ringöffnungen der Azole, VI<sup>2)</sup>

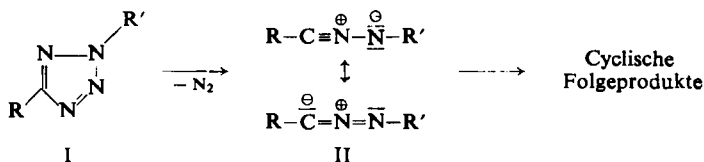
## Die Thermolyse 2.5-disubstituierter Tetrazole zu Nitrilimin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 21. März 1961)

2.5-Diphenyl- und 2-Phenyl-5-methyl-tetrazol gehen bei 160°, 2-Methyl-5-phenyl-tetrazol bei 220° unter Stickstoffabgabe in die disubstituierten Nitrilimine über. Als labile Zwischenstufen vermögen diese *in situ* primäre und sekundäre Amine, Thiophenole, Phenole und Carbonsäuren zu addieren.

Die schon unterhalb von 100° erfolgenden Ringöffnungen 5-substituierter Tetrazole mit Carbonsäurechloriden<sup>3)</sup>, Imidchloriden<sup>4)</sup> oder anderen elektrophilen Agentien<sup>2)</sup> passieren sehr wahrscheinlich *Nitrilimin-Zwischenstufen* gemäß II:



Diese Ringöffnungen folgen der ersten Reaktionsordnung<sup>5)</sup> und schließen sich der raschen, vorgelagerten Acylierung der Position 2 des 5-substituierten Tetrazols an. So sind in siedendem Acetylchlorid die *N*-Acetyl-tetrazole erhältlich<sup>3)</sup>, die erst bei höherer Temperatur in die 2.5-disubstituierten 1.3.4-Oxadiazole übergehen. Wenn somit die Folge I → II RG-bestimmend ist, darf man vermuten, daß die Fähigkeit des Restes R', die negative Ladung des Nitrilimin-Stickstoffs zu übernehmen, für die unter-

<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. M. SEIDEL, Univ. München 1960.

<sup>2)</sup> V. Mittel. : R. HUISGEN, H. J. STURM und M. SEIDEL, Chem. Ber. **94**, 1555 [1961].

<sup>3)</sup> R. HUISGEN, J. SAUER, H. J. STURM und J. H. MARKGRAF, Chem. Ber. **93**, 2106 [1960].

<sup>4)</sup> R. HUISGEN, J. SAUER und M. SEIDEL, Chem. Ber. **93**, 2885 [1960].

<sup>5)</sup> Unveröffentl. Versuche von Dr. H. J. STURM, München.