

Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

76. évfolyam, 1970. június

Flavonoidok, XVIII.*

A 4-amino-flaván rezolválása

BOGNÁR REZSŐ, L. TÖKÉS ADRIENNE és RÁKOSI MIKLÓS

A flavonoidok egyik alapvegyülete a flaván (2-fenil-kromán), amelynek 2-es szénatomja aszimmetrikus. A természetben nagy számban előforduló flavánszármazékok közül a flavanonok szintén egy, a 3-hidroxi-flavánok (katechinek), továbbá a dihidro-flavon-3-olok, valamint a 4-hidroxi-flavánok kettő, míg a 3,4-dihidroxi-flavánok (leuko- vagy proantocianidinek) három aszimmetriacentrummal rendelkeznek. A természetes eredetű, optikailag aktív flavánszármazékok aszimmetrikus szénatomjának abszolút konfigurációját is sikerült néhány esetben meghatározni (*Prelog atrolaktinsav módszerével, ozonolízises lebontással stb.*)^{1a-k}.

Sikerült továbbá egyes szintetikus racem flavánszármazékokból az optikailag aktív formákat szétválasztani. A flavanon rezolválását az 5-metil-5-(α -metil-fenetil)-szemioxámazonján keresztül először *Kotake és Nakaminami*² írták le 1953-ban; 1962-ben pedig *Corey és Mitra* az L(+)-2,3-bután-ditiollal képezett ciklusos merkaptálok szétkristályosításával tudták megvalósítani a flavanon rezolválását.

Az aromás magokban megfelelően szubsztituált flavánszármazékokból képezhető diasztereomer sópárok, illetve származékok további lehetőséget adnak az elválasztásra. Így például *Kasahara*

és munkatársai a 3'-amino-⁴, 4'-amino-⁵, 6-amino⁶- és 8-amino-flavanonok⁷ rezolválását úgy oldották meg, hogy borostyánkősavanhidriddel abszolút benzolban előállították a megfelelő β -karboxi-propionamido-flavanonokat, és az ezekből optikailag aktív brucinnal, illetve cinkoninnal képezett diasztereomer sópárokat kristályosították szét.

Az utóbbi években részletesebben foglalkoztunk a heterogyűrűjűben aminocsoporttal helyettesített flavánszármazékokkal^{8a-d}. Az eddig megjelent közlemények, amelyek a 3-amino-flavanon és a 4-amino-flaván előállításáról, átalakításáról, térkémiájáról számolnak be, a szintetikus racemátok elválasztásával nem foglalkoznak^{9a,b}.

Jelen közleményünkben a 4-amino-flaván rezolválására irányuló kísérleteinket, a flavanon-oxim redukálásával kapott racemát rezolválását, az optikailag aktív formák és származékaik előállítását írjuk le.

A 4-amino-flaván a 4-hidroxi-flavánhoz hasonlóan két aszimmetriacentrumot tartalmaz. Tudomásunk szerint ez ideig e vegyület két ismert racem izomerjének az α - és β -4-hidroxi-flavánnak a rezolválását nem sikerült megoldani. *Udupa* és munkatársai¹⁰ a flavanon mikrobiológiai transzformációjának tanulmányozása során a balra forgató (–)-flaván-4 α -olt állították elő, azonban ezen az úton a jobbra forgató komponens nem képződött. Ezen vegyületekben, mint általában a leggyakrabban előforduló természetes, valamint szintetikus flavánszármazékokban az aszimmetrikus 2-es szénatomhoz kapcsolódó nagy térigényű fenil-szubsztituens ekvatoriális helyzetű, és ilyen a flavanon konformációja is, amelyből a 4-amino-

* XVII. közlemény: Ber., 102. 1333. 1969.

^{1a} T. A. Geissman: The Chemistry of Flavonoid Compounds. 441. 1962. ^b H. Arakawa and M. Nakazaki: Chem. Ind., 1960. 73. ^c H. Arakawa and M. Nakazaki: Chem. Ind., 1960. 111. ^d V. Prelog: Helv. Chim. Acta, 36. 308. 1953. ^e V. Prelog and H. L. Meier: Helv. Chim. Acta, 36. 320. 1953. ^f W. G. Dauben, D. F. Dickel, O. Jeger und V. Prelog: Helv. Chim. Acta, 36. 325. 1953. ^g E. Hardegger, H. Gempeler und A. Züst; Helv. Chim. Acta, 40. 1819. 1957. ^h A. Züst, F. Lohse und E. Hardegger: Helv. Chim. Acta, 43. 1275. 1960. ⁱ R. Bognár and M. Rákosi: Chem. Ind., 1956. 188. ^j V. B. Mahesh and T. R. Seshadri: Proc. Indian Acad. Sci., 41A. 210. 1955.; C. A., 49. 13982. 1955. ^k W. Gaffield and A. C. Waiss: Chem. Comm., 1968. 29.

² M. Kotake and G. Nakaminami: Proc. Jap. Acad., 29. 56. 1953.; C. A., 48. 11404. 1954.

³ E. J. Corey and R. B. Mitra: J. Amer. Chem. Soc., 84. 2938. 1962.

⁴ A. Kasahara: Nippon Kagaku Zasshi, 76. 536. 1955.; C. A., 51. 17902. 1957.

⁵ A. Kasahara: Nippon Kagaku Zasshi, 76. 538. 1955.; C. A., 51. 17902. 1957.

⁶ S. Fujise, A. Kasahara: Nippon Kagaku Zasshi, 75. 431. 1954.; C. A., 51. 11339. 1957.

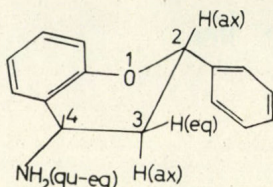
⁷ A. Kasahara: Nippon Kagaku Zasshi, 79. 335. 1958.; C. A., 54. 515. 1960.

^{8a} R. Bognár, C. O'Brien, E. M. Philbin, S. Ushioda and T. S. Wheeler: Chem. Ind., 1960. 1186. ^b R. Bognár, M. Rákosi, H. Fletcher, E. M. Philbin and T. S. Wheeler: Tetrahedron Letters, 1959. 4. ^c R. Bognár und I. Farkas: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 35. 223. 1963. ^d R. Bognár, A. L. Tökés und M. Rákosi: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 58. 195. 1968.

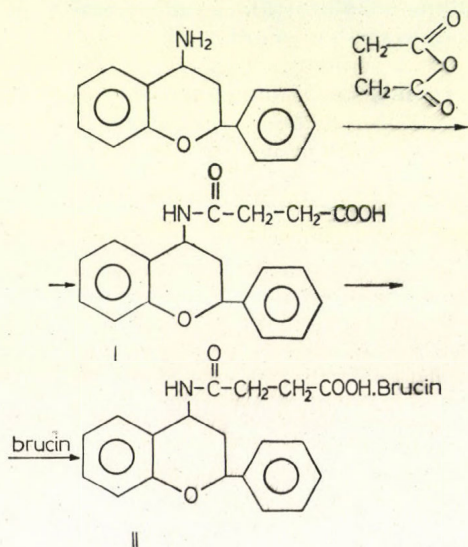
^{9a} A. Kasahara: Nippon Kagaku Zasshi, 80. 416. 1959.; C. A., 55. 5481. 1961. ^b B. J. Bolger, A. Hirve, K. G. Marathe, E. M. Philbin and M. A. Vickers: Tetrahedron, 22. 621. 1966.

¹⁰ S. R. Udupa, A. Banerji and M. S. Cadha: Tetrahedron Letters, 37. 4003. 1968.

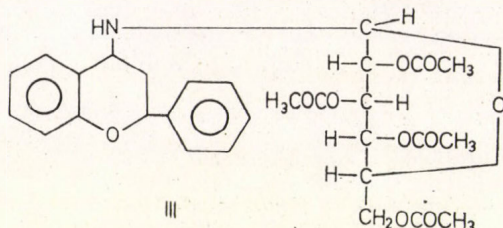
-flavánt állítottuk elő. Az előállítás körülményei szerint ennek térszerkezete¹¹:



A racemát rezolválását először *Kasahara* és *Fujise* előbb említett eljárása analógiájára próbáltuk megvalósítani. Borostyánkősavanhidriddel előállítottuk a 4-(β -karboxi-propionamido)-flavánt és ebből L(-)-brucinnal a megfelelő só-t. Mind a két termék kristályos volt, de a diasztereomer só-párok szétkristályosítása nem sikerült.



Megkíséreltük ezután a 4-amino-flaván rezolválását úgy, hogy előállítottuk az N-(β -D-tetra-O-acetil-glükózil)-4-amino-flavánt és a kapott kristályos, feltehetően diasztereomer N- β -D-glükozidot próbáltuk szétkristályosítani. Ezen az úton sem jutottunk azonban a kívánt eredményhez.



A rezolválást végül két úton sikerült megvalósítani; D-(+)-kámfor-10-szulfonsavval (A), illetve a dibenzoil-D(-)-borkőssavval (B) képezett diasztereomerek frakcionált kristályosításával.

¹¹ R. Bognár, M. Rákosi, H. Fletcher, D. Kehoe, E. M. Philbin and T. S. Wheeler: *Tetrahedron*, 18. 135. 1962.

(A) A 4-amino-flavánt absz. piridinben reagáltattuk D-(+)-kámfor-10-szulfonsavval; a reakcióelegyből elkülöníthető volt egy kristályos termék, amelynek anyalúgját bepároltuk. Mind a közvetlenül kikristályosított terméket, mind az anyalúg szirupszerű maradékát 2%-os sósavval bontottuk meg, és így a megfelelő sósavas sókat sikerült kristályosítani. Az így kapott 4-amino-flaván sósavas sók optikailag aktívoknak bizonyultak és híg lúggal az ugyancsak aktív, bomlékony, szabad 4-amino-flavánokhoz, acetilezéssel pedig a stabil jobbra, illetve balra forgató 4-acetamido-flavánokhoz jutottunk.

Az elválasztás menetét, illetve a kapott termékek op.- és $[\alpha]_D$ -értékeit az alábbi táblázat tartalmazza.

4-Amino-flaván D-(+)-kámfor-10-szulfonsavas só (IV)

Acetonból kristályosítva	
IVa Op.: 197–198° $[\alpha]_D = +11^\circ$ (EtOH)	IVb Szirup (anyalúg bepárlásával)
↓ 2%-os HCl-oldat ↓	
Va (-)-4-Amino-flaván.HCl Op.: 285–286° $[\alpha]_D = -26,5^\circ$ (EtOH)	Vb (+)-4-Amino-flaván.HCl Op.: 281–283° $[\alpha]_D = +28,6^\circ$ (EtOH)
↓ 1,5%-os NaOH-oldat ↓	
VIa (-)-4-Amino-flaván Op.: 112° bomlik $[\alpha]_D = -13,8^\circ$ (EtOH)	VIb (+)-4-Amino-flaván Op.: 112° bomlik $[\alpha]_D = +14^\circ$ (EtOH)
↓ (CH ₃ CO) ₂ O, piridin ↓	
VIIa (-)-4-Acetamido-flaván Op.: 224–225° $[\alpha]_D = -14,5^\circ$ (EtOH)	VIIb (+)-4-Acetamido-flaván Op.: 222–223° $[\alpha]_D = +16,7^\circ$ (EtOH)

(B) A racem 4-amino-flavánt dibenzoil-D(-)-borkőssavval reagáltattuk metanolban. A reakcióelegyből egy gyengébben balra forgató kristályos termék vált ki; ennek anyalúgját bepárlás után egy erősebben balra forgató anyagot tudtunk kristályosítani. Mind a két só-t 5%-os sósavval bontottuk meg és többszöri átkristályosítás után az előző (A) pontban leírt 4-amino-flaván sósavas sóknak megfelelő jobbra, illetve balra forgató termékhez jutottunk az alábbiak szerint.

4-Amino-flaván.dibenzoil-D(-)-borkőssavas só (VIII)

Metanolból kristályosítva	
VIIIa Op.: 164–165° $[\alpha]_D = -65^\circ$ (EtOH)	VIIIb Op.: 191° $[\alpha]_D = -38^\circ$ (EtOH)
↓ 5%-os HCl-oldat ↓	
Va (-)-4-Amino-flaván.HCl Op.: 283–284° $[\alpha]_D = -26,3^\circ$ (EtOH)	Vb (+)-4-Amino-flaván.HCl Op.: 281° $[\alpha]_D = +30,8^\circ$ (EtOH)

Az (A) és (B) úton kapott (+)-4-amino-flaván.HCl és (-)-4-amino-flaván.HCl fizikai adataik (op., forgatóképesség, uv. és iv.) alapján azonosnak bizonyultak. A megfelelő optikai izomerek azonosságát alátámasztotta még az a kísérletsorozat, amely szerint a D(+)-kámfor-10-szulfonsavas rezolválásánál kapott (+)-4-amino-flavánt, illetve (-)-4-amino-flavánt reagáltatva dibenzoil-D(-)-borkősavval olyan (+)-4-amino-flaván-N-dibenzoil-tartarátot, illetve (-)-4-amino-flaván-N-dibenzoil-tartarátot kaptunk, amelyeknek fizikai állandói megegyeztek a racem, (+)-4-amino-flaván-N-dibenzoil-tartarátból frakcionált kristályosítással kapott VIIIa és VIIIb termékek adataival.

Más amino-flavanonok rezolválására irányuló kísérleteink folyamatban vannak.

Köszönetet mondunk az analízisek elvégzéséért R. Dávid Éva adjunktusnak, Nagygyörgy Mária és Daru Valéria technikusoknak, az iv. spektrumok felvételéért Dinya Zoltán tud. munkatársnak. Munkánk a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült, amiért e helyen is köszönetün ket fejezzük ki.

Kísérleti rész*

* A közölt olvadáspontok nem korrigáltak.

4-(β -Karboxi-propionamido)-flaván (I)

2,25 g (0,01 mól) 4-amino-flavánt 1,2 g (0,012 mól) borostyánkősavanhidridet absz. benzolban forraltunk 3 óra hosszáig. Lehűlés után 3 g fehér szilárd anyag vált ki, amelyet 1:1 vizes metanolból átkristályosítottunk. 2,5 g (76,92%) fehér kristályos terméket kaptunk. Op.: 154–156°.

Analízis (C₁₉H₁₉NO₄, 325,34):
Számított N: 4,33%
Talált N: 4,43%

4-(β -Karboxi-propionamido)-flavan.brucin-só (II)

3,25 g (0,01 mól) 4-(β -karboxi-propionamido)-flavánt 15 ml forró metanolban oldottunk és 5,24 g (0,013 mól) L(-)-brucint adtunk hozzá kis részletekben. Az egész mennyiség hozzáadása után a reakcióelegyet 1 óra hosszáig vízfürdőn forraltuk, majd szobahőn hagytuk lehűlni. A kivált fehér kristályos terméket metanolból többször átkristályosítottuk. Hozam: 5,45 g (76,11%) IIa, op.: 137–138°, [α]_D = -32° (c = 1, EtOH).

Analízis (C₄₂H₄₄N₃O₉, 734,79):
Talált mólsúly: 730
Számított N: 5,71%
Talált N: 5,70%

Az anyalúgból bepárlással, majd a maradék átkristályosításával (metanolból) 1,5 g (20,94%) IIb fehér kristályos terméket kaptunk. Op.: 137°, [α]_D = -31,4° (c = 1, EtOH).

Frakcionált kristályosítási kísérleteket végeztünk metanolban, etanolban, acetone + metanolban, benzolban. Ezek a kísérletek nem vezettek eredményre.

N-(β -D-tetra-O-acetil-glükózil)-4-amino-flaván (III)

2,25 g (0,01 mól) 4-amino-flavánt és 4,93 g (0,012 mól) α -aceto-bróm-glükózt 25 ml acetoneban oldottunk szobahőmérsékleten, és jeges hűtés közben 5 ml 10%-os nátrium-hidroxidot adtunk hozzá kis részletekben. 24 órai állás után az acetone vákuumban ledesztilláltuk, az olajos maradékot vízzel lúgmentesre mostuk, majd vizes metanolból átkristályosítottuk. Hozam 4,16 g (75%), op.: 191–192°, [α]_D = +37° (c = 1, CHCl₃).

Analízis (C₂₉H₃₃NO₁₀, 555,55):
Számított: C: 62,69%, H: 5,98%, N: 2,52%
Talált: C: 62,28%, H: 5,88%, N: 2,53%

4-Amino-flaván.D(+)-kámfor-10-szulfonsavas só (IV)

2,25 g (0,01 mól) 4-amino-flavánt oldottunk 30 ml absz. piridinben, és részletekben hozzáadtunk 3 g (0,012 mól) D(+)-kámfor-10-szulfonsavat. A reakcióelegyet 60°-on tartottuk 1 óra hosszáig. 24 órai állás után 2 g (IVa) kristályos anyag vált ki, amelyet acetoneból többször átkristályosítottunk. Fehér tűs kristályok. Hozam 1,15 g (26,19%), op.: 197–198°, [α]_D = +11° (c = 1, EtOH).

IVa anyalúgját vákuumban bepárlottuk, a maradék enyhén sárga szirup (2,1 g, 47,83%) IVb, amelyet acetoneban, metanolban, etanolban és benzolban való jó oldékony-sága miatt kristályosítani nem tudtunk.

IVa és IVb termékeket 2%-os sósavas hidrolízisnek vetettük alá.

(-)-4-Amino-flaván.HCl (Va)

1 g (0,002 mól) IVa-t 60 ml 2%-os sósavval forraltunk 1 óra hosszáig. A forró oldatot szűrtük, amelyből azonnal megindult a kristályosodás. 0,50 g nyers terméket kaptunk, amelyet 2%-os sósavból kristályosítottunk olvadáspont és forgatási érték állandóságig. Hozam 0,43 g (72,88%), op.: 285–286°, [α]_D = -26,5° (c = 0,5, EtOH).

Analízis (C₁₅H₁₆NOCl, 261,74):

Számított: C: 69,0%, H: 6,18%, N: 5,35%
Talált: C: 69,52%, H: 6,14%, N: 5,31%

(+)-4-Amino-flaván.HCl (Vb)

1 g (0,002 mól) IVb-t 130 ml 2%-os sósavval hidrolizáltunk. A forró oldatból lehűlés után 0,5 g nyers termék vált ki, amelyet 2%-os sósavból többször átkristályosítottunk. Hozam 0,3 g (50,84%), op.: 281–283°, [α]_D = +28,6° (c = 0,5 EtOH).

Analízis (C₁₅H₁₆NOCl, 261,74):

Számított: C: 69,00%, H: 6,18%, N: 5,35%
Talált: C: 69,20%, H: 6,15%, N: 5,41%

(-)-4-Amino-flaván (VIa)

0,26 g (0,001 mól) (-)-4-amino-flaván.HCl-t (Va) 20 ml forró vízben oldottunk és lehűlés után 1,5%-os nátrium-hidroxid-oldattal gyengén meglúgosítottunk. Fehér csapadék vált ki, amelyet kiszűrtünk és jeges vízzel mostunk. Hozam 0,18 g (81,81%), op.: 112°, bomlik, [α]_D = -13,8° (c = 0,5, EtOH).

(+)-4-Amino-flaván (VIb)

0,26 g (0,001 mól) (+)-4-amino-flaván.HCl-t (Vb) 25 ml forró vízben oldottunk és 1,5%-os nátrium-hidroxid-oldattal meglúgosítottunk. Fehér szilárd anyag vált ki, amelynek adatai: 0,2 g (90,90%), op.: 112° bomlik, [α]_D = +14° (c = 0,5, EtOH).

(-)-4-Acetamido-flaván (VIIa)

0,1 g (0,004 mól) (-)-4-amino-flavánt (VIa) 2 ml piridinben 1 ml ecetsavanhidriddel acetileztünk. 5 óra hosszáig szobahőmérsékleten hagytuk állni, majd jeges vízre öntöttük. A fehér porszerű terméket 96%-os etanolból kristályosítottuk. Selymes tűk váltak ki: 0,09 g (81,81%), op.: 224–225°, [α]_D = -14,5° (c = 0,4, EtOH).

Analízis (C₁₇H₁₇NO₂, 267,30):

Számított: C: 76,60%, H: 6,42%, N: 5,23%
Talált: C: 76,39%, H: 6,43%, N: 5,20%

(+)-4-Acetamido-flaván (VIIb)

0,1 g (0,004 mól) (+)-4-amino-flavánt (VIb) 2 ml absz. piridinben 1 ml ecetsavanhidriddel acetileztünk. Fehér tűs kristályokat kaptunk 96%-os etanolból történő kristályosítással. Hozam 0,085 g (77,27%), op.: 222–223°, [α]_D = +16,7° (c = 0,4, EtOH).

Analízis (C₁₇H₁₇NO₂, 267,30):

Számított: C: 76,60%, H: 6,42%, N: 5,23%
Talált: C: 76,40%, H: 6,41%, N: 5,21%

(-)-4-Acetamido-flaván (VIIa) és (+)-4-acetamido-flaván (VIIb) 1:1 keverék, op.: 200–202°.
(±)-4-Acetamido-flaván, op.: 200–202°.

4-Amino-flaván.dibenzoil-D(-)-borkősav só (VIII)

2,25 g (0,01 mól) 4-amino-flavánt 40 ml metanolban oldottunk melegen és 4,29 g (0,012 mól) dibenzoil-D(-)-borkősavat adtunk hozzá kis részletekben. Még melegen megindult a kristályosodás. A kivált terméket szűrtük (5,4 g, 95,84%, op. nem éles, elhúzódik 160–190°) és 200 ml metanolból átkristályosítottuk. Fehér kristályos terméket kaptunk, 4,2 g (VIIIb) (74,33%), op.: 191°, $[\alpha]_D = -38^\circ$ ($c = 1$, EtOH).

VIIIb anyalúgját vákuumban bepároltuk, a maradék 1 g kocsonyás anyag, amelyet kevés metanolból kristályosítottunk. Hozam 0,8 g (VIIIa), 15,92%, op.: 164–165°, $[\alpha]_D = -65^\circ$ ($c = 1$, EtOH).

VIIIa és VIIIb termékeket 5%-os sósavval hidrolizáltuk.

VIIIa hidrolízise, (-)-4-amino-flaván.HCl (Va) előállítás

0,56 g (0,001 mól) VIIIa-t 50 ml sósavval hidrolizáltunk. Többszöri átkristályosítás után (2%-os sósavból) 0,20 g (76,92%) terméket kaptunk, amelynek op.-ja 283–284°, $[\alpha]_D = -26,3^\circ$ ($c = 0,5$, EtOH).

Analízis ($C_{15}H_{16}NOCl$, 261,74):

Számított: C: 69,00%, H: 6,18%, N: 5,35%

Talált: C: 69,50%, H: 6,16%, N: 5,31%

VIIIb hidrolízise, (+)-4-amino-flaván.HCl (Vb) előállítás

0,56 g (0,001 mól) VIIIb-t 50 ml 5%-os sósavban foraltunk 5 óra hosszaiig. Még melegen megindult a kristályosodás. A kivált terméket szűrtük és 2%-os sósavból többször átkristályosítottuk. Hozam 0,23 g (88,46%), op.: 281°, $[\alpha]_D = +30,8^\circ$ ($c = 0,5$, EtOH).

Analízis ($C_{15}H_{16}NOCl$, 261,74):

Számított: C: 69,00%, H: 6,18%, N: 5,35%

Talált: C: 69,79%, H: 6,14%, N: 5,30%

(-)-4-Amino-flaván (VIa) reakciója dibenzoil-D(-)-borkősavval

0,22 g (0,001 mól) (-)-4-amino-flavánt (VIa) 5 ml absz. etanolban oldottunk és hozzáadtunk 0,43 g (0,0012 mól) dibenzoil-D(-)-borkősavat. A kivált terméket szűrtük és metanolból átkristályosítottuk. Hozam 0,48 g (80,76%), op.: 164–165°, $[\alpha]_D = -66^\circ$ ($c = 0,5$, EtOH). Keverék-op. VIIIa-val: 163–164°.

(+)-4-Amino-flaván (VIb) reakciója dibenzoil-D(-)-borkősavval

0,22 g (0,001 mól) (+)-4-amino-flavánt (VIb) 5 ml absz. etanolban oldottunk vízfürdőn melegítéssel, és 0,43 g (0,0012 mól) dibenzoil-D(-)-borkősavat adtunk hozzá részletekben. Azonnal bedermed a lombikba. Szűrtük és metanolból átkristályosítottuk. Hozam 0,52 g (87,50%), op.: 190–191°, $[\alpha]_D = -41,1^\circ$ ($c = 0,5$, EtOH). Keverék-op. VIIIb-vel: 190–191°.

Infravörös spektrumadatok:

A (\pm)-4-acetamido-flaván, a (+)-4-acetamido-flaván és a (-)-4-acetamido-flaván infravörös spektruma teljesen azonos volt.

N-acetil sávok:	3285 cm^{-1}	$\nu(N-H)$
	1640 cm^{-1}	amid I
	1540 cm^{-1}	amid II
	1270 cm^{-1}	amid III
	720 cm^{-1}	amid V
	659 cm^{-1}	amid IV
	611 cm^{-1}	amid VI

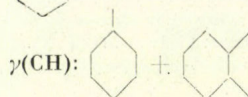
Gyűrűrezgések:



1455 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 899 cm^{-1}



$\gamma(CC')$: 701 cm^{-1}



$\gamma(CH)$: 753 és 770 cm^{-1}

Összefoglalás

A szerzők a flavanon-oxim redukálásával előállított 4-amino-flaván rezolválását oldották meg D(+)-kámfor-10-sulfonsavval, valamint dibenzoil-D(-)-borkősavval kapott diasztereomer sópárok szétkristályosításával. Előállították az aktív (+)-4-amino-flavánt és (-)-4-amino-flavánt, valamint ezek sósavas sóit és N-acetil-származékait.

Flavonoide, XVIII. Resolvierung von 4-Amino-flavan. L. A. Tőkés und M. Rákosi

Die Racemattrennung des mit der Reduktion von Flavanon-oxim hergestellten 4-Amino-flavans wurde von den Verfassern verwirklicht. Die Diastereomerenpaare mit D(+)-Campher-10-sulfonsäure bzw. mit Dibenzoil-D(-)-weinsäure wurden durch Kristallisation getrennt. Das optisch-aktive (+)-4-Amino-flavan und (-)-4-Amino-flavan sowie ihre salzsauren Salze und N-Acetyl-Derivate wurden gewonnen.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke,

Magyar Tudományos Akadémia Antibiotikum Kémiai Tanszéki Kutató Csoportja.

Érkezett: 1969. IV. 28.