

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe

Progress in the Chemistry of Organic Natural Products

28

Begründet von / Founded by L. Zechmeister

Herausgegeben von / Edited by
W. Herz, H. Grisebach, A. I. Scott

FORTSCHRITTE DER CHEMIE ORGANISCHER NATURSTOFFE

PROGRESS IN THE CHEMISTRY OF ORGANIC NATURAL PRODUCTS

BEGRÜNDET VON · FOUNDED BY

L. ZECHMEISTER

HERAUSGEGEBEN VON · EDITED BY

W. HERZ	H. GRISEBACH	A. I. SCOTT
TALLAHASSEE, FLA.	FREIBURG I. BR.	NEW HAVEN, CONN.

ACHTUNDZWANZIGSTER BAND TWENTY-EIGHTH VOLUME

VERFASSEN · AUTHORS

W. BROMER · H. EGGE · K. EITER

R. EYJÓLFSSON · D. GROSS · H. HIKINO · Y. HIKINO · B. G. JACKSON

R. B. MORIN · J. E. PIKE · E. W. WARNHOFF

H. WIEGANDT · E. WONG

MIT 14 ABBILDUNGEN · WITH 14 FIGURES



1970

WIEN · SPRINGER-VERLAG · NEW YORK

ALLE RECHTE VORBEHALTEN
KEIN TEIL DIESES BUCHES DARF OHNE SCHRIFTLICHE GENEHMIGUNG
DES SPRINGER-VERLAGES ÜBERSETZT ODER IN IRGEND EINER FORM
VERVIELFÄLTIGT WERDEN

ALL RIGHTS RESERVED
NO PART OF THIS BOOK MAY BE TRANSLATED OR REPRODUCED IN
ANY FORM WITHOUT WRITTEN PERMISSION FROM SPRINGER-VERLAG

© 1970 BY SPRINGER-VERLAG / WIEN

LIBRARY OF CONGRESS CATALOG CARD NUMBER AC 39-1015

PRINTED IN AUSTRIA

ISBN 3-211-80975-9 Springer-Verlag Wien-New York
ISBN 0-387-80975-9 Springer-Verlag New York-Wien

Vermutlich hat der Leser bereits bemerkt, daß der vorliegende Band von neuen Herausgebern redigiert ist. Ich habe in Anbetracht meines Alters den Springer-Verlag ersucht, mich nach dem Erscheinen des Bandes 27 von meinen redaktionellen Pflichten zu entbinden. Dies war nach 32jähriger Arbeit an diesem Werk kein leichter Entschluß. Ich werde den wissenschaftlichen Kontakt mit manchen Autoren vermissen, ebenso mit jenen Lesern, die mir im Zusammenhang mit diesem oder jenem der fast 200 Beiträge freundlichst geschrieben haben.

Was die Zukunft unserer „Fortschritte“ betrifft, so bin ich überzeugt, daß sie in sehr guten und verläßlichen Händen liegt, und ich wünsche meinen Kollegen, den Herren W. HERZ, H. GRIEBACH und A. I. SCOTT, zu ihrer Arbeit guten Erfolg. Weiters vertraue ich darauf, daß die künftigen Autoren wie auch unser stets wachsender Leserkreis den neuen Herausgebern ebensolches Vertrauen schenken werden wie dem Unterzeichneten.

The readers of this Volume have certainly noticed the change in Editors. After the publication of Volume 27, I have asked the Springer-Verlag to relieve me from my duties, because of my advanced age, although this was not an easy decision after 32 years of editorial work. I shall sorely miss the scientific contact with a number of contributing authors and with those readers who have written to me concerning one or the other of the almost 200 review articles published in this Series.

I strongly feel that the future of the “Fortschritte” is in excellent hands and I wish much success to my colleagues, Drs. W. HERZ, H. GRIEBACH and A. I. SCOTT. They will certainly enjoy, as did the undersigned, the support of the authors and of the ever-increasing circle of our readers.

Der vorliegende Band der „Fortschritte“ ist der erste, der nicht die bisher übliche Zeile „herausgegeben von L. ZECHMEISTER“ auf der Titelseite trägt. Professor ZECHMEISTERS persönlicher Einsatz und der hohe Standard, den er als Herausgeber setzte, haben diese Zeile zu einem Gütezeichen für alle Wissenschaftler werden lassen, die auf dem Gebiete der organischen Naturstoffe arbeiten. Wir möchten deshalb unserer Hoffnung Ausdruck geben, daß wir, seinem Beispiel folgend, das hohe Niveau der Serie aufrechterhalten können.

The present volume of “Fortschritte” is the first which does not carry the familiar line “Edited by L. ZECHMEISTER”. Professor ZECHMEISTER’s devotion to the success of this series and his exacting editorial standards have made this line a by-word for all scientists interested in the chemistry of natural products. We hope to emulate the example he has set and to maintain the high level of the Series in the future.

W. HERZ, Tallahassee
H. GRISEBACH, Freiburg
A. I. SCOTT, New Haven

Errata

- p. 271, line 2 read "ecdysterols exhibit negative and positive", for "ecdysterols exhibit positive and negative".
- p. 292, line 5 read "since the methyl", for "since no methyl".
- p. 297, Table 3 read "Osmundaceae" and "*Osmunda asiatica*", for "Osumundaceae" and "*Osumunda asiatica*".

Manzsche Buchdruckerei, 1090 Wien.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe

Progress in the Chemistry of Organic Natural Products

Bisher erschienen:

- Erster Band:** 41 Abbildungen. VI, 371 Seiten. 1938.
Ganzleinen DM 76,60, US \$ 22.10, S 529,—
- Zweiter Band:** 24 Abbildungen. VII, 366 Seiten. 1939.
Ganzleinen DM 76,60, US \$ 22.10, S 529,—
- Dritter Band:** 10 Abbildungen. VI, 252 Seiten. 1939.
Ganzleinen DM 58,50, US \$ 16.80, S 404,—
- Vierter Band:** 47 Abbildungen. VIII, 499 Seiten. 1945.
Ganzleinen DM 105,—, US \$ 30.10, S 725,—
- Fünfter Band:** 34 Abbildungen. VIII, 417 Seiten. 1948.
Ganzleinen DM 53,50, US \$ 15.30, S 369,—
- Sechster Band:** 32 Abbildungen. VIII, 392 Seiten. 1950.
Ganzleinen DM 58,50, US \$ 16.80, S 404,—
- Siebenter Band:** 12 Abbildungen. VII, 330 Seiten. 1950.
Ganzleinen DM 57,—, US \$ 16.40, S 393,—
- Achter Band:** 47 Abbildungen. XI, 400 Seiten. 1951.
Ganzleinen DM 75,—, US \$ 21.50, S 518,—
- Neunter Band:** 20 Abbildungen. XI, 535 Seiten. 1952.
Ganzleinen DM 87,50, US \$ 25.10, S 604,—
- Zehnter Band:** 19 Abbildungen. IX, 529 Seiten. 1953.
Ganzleinen DM 88,—, US \$ 25.20, S 607,—
- Elfter Band:** 67 Abbildungen. VIII, 457 Seiten. 1954.
Ganzleinen DM 79,50, US \$ 22.80, S 549,—
- Zwölfter Band:** 15 Abbildungen. X, 550 Seiten. 1955.
Ganzleinen DM 88,—, US \$ 25.20, S 607,—
- Dreizehnter Band:** 48 Abbildungen. XII, 624 Seiten. 1956.
Ganzleinen DM 114,—, US \$ 32.80, S 787,—
- Vierzehnter Band:** 38 Abbildungen. VIII, 377 Seiten. 1957.
Ganzleinen DM 79,50, US \$ 22.80, S 549,—
- Fünftehnter Band:** 81 Abbildungen. VI, 244 Seiten. 1958.
Ganzleinen DM 43,50, US \$ 12.50, S 300,—
- Sechzehnter Band:** 27 Abbildungen. VI, 226 Seiten. 1958.
Ganzleinen DM 42,50, US \$ 12.20, S 293,—
- Siebzehnter Band:** 57 Abbildungen. X, 515 Seiten. 1959.
Ganzleinen DM 88,—, US \$ 25.20, S 607,—
- Achtzehnter Band:** 65 Abbildungen. X, 600 Seiten. 1960.
Ganzleinen DM 109,—, US \$ 31.30, S 752,—
- Neunzehnter Band:** 16 Abbildungen. VIII, 420 Seiten. 1961.
Ganzleinen DM 83,—, US \$ 23.80, S 573,—

Weitere Bände siehe nächste Seite !

Zwanzigster Band: 33 Abbildungen. XII, 509 Seiten. 1962.

Ganzleinen DM 102,—, US \$ 29.30, S 704,—

Generalregister / Cumulative Index / Index Général I—XX. 1938—1962.

XVI, 369 Seiten. 1964.

Ganzleinen DM 63,50, US \$ 18.30, S 438,—

Einundzwanzigster Band: 14 Abbildungen. VII, 362 Seiten. 1963.

Ganzleinen DM 80,50, US \$ 23.10, S 556,—

Zweiundzwanzigster Band: 8 Abbildungen. VII, 370 Seiten. 1964.

Ganzleinen DM 93,50, US \$ 26.90, S 645,—

Dreiundzwanzigster Band: 58 Abbildungen. VIII, 397 Seiten. 1965.

Ganzleinen DM 99,50, US \$ 28.60, S 687,—

Vierundzwanzigster Band: 25 Abbildungen. VIII, 475 Seiten. 1966.

Ganzleinen DM 118,—, US \$ 33.90, S 814,—

Fünfundzwanzigster Band: 25 Abbildungen. VII, 348 Seiten. 1967.

Ganzleinen DM 84,—, US \$ 24.20, S 580,—

Über den Inhalt der Bände gibt der Verlag Auskunft

Sechszwanzigster Band: 97 Abbildungen. IX, 456 Seiten. 1968.

Ganzleinen DM 132,—, US \$ 37.80, S 911,—

Inhalt: R. B. Corey and R. E. Marsh, X-Ray Diffraction Studies of Crystalline Amino Acids, Peptides and Proteins. — E. Schröder und K. Lübke, Synthese von Peptiden und Peptidwirkstoffen. — A. C. Trakatellis und G. P. Schwartz, Insulin, Structure, Synthesis and Biosynthesis of the Hormone. — W. Keller-Schierlein und H. Gerlach, Makrotetrolide. — D. L. Dreyer, Limonoid Bitter Principles. — K. Bernauer und W. Hofheinz, Proaporphin-Alkaloide. — H. H. Inhoffen, J. W. Buchler und P. Jäger, Chemie der Chlorine und Porphyrine. — D. Düttling, Methoden und Ergebnisse der Sequenzanalyse von Ribonucleinsäuren. — Namensverzeichnis · Author Index. — Sachverzeichnis · Subject Index.

Siebenundzwanzigster Band: 47 Abbildungen. VIII, 412 Seiten. 1969.

Ganzleinen DM 120,—, US \$ 34.70, S 830,—

Inhalt: A. Frey-Wyssling, The Ultrastructure and Biogenesis of Native Cellulose. — Mary Spencer, Ethylene in Nature. — B. C. L. Weedon, Spectroscopic Methods for Elucidating the Structures of Carotenoids. — Georgine M. Sanders, J. Pot, and E. Havinga, Some Recent Results in the Chemistry of Vitamin D and Its Isomers. — K. Weinges, W. Bähr, W. Ebert, K. Göritz und H.-D. Marx, Konstitution, Entstehung und Bedeutung der Flavonoid-Gerbstoffe. — C. H. Eugster, Chemie der Wirkstoffe aus dem Fliegenpilz (*Amanita muscaria*). — P. J. Scheuer, The Chemistry of Some Toxins Isolated from Marine Organisms. — M. A. Raftery and F. W. Dahlquist, The Chemistry of Lysozyme. — Namensverzeichnis · Author Index. — Sachverzeichnis · Subject Index.

Preisermäßigung für Subskribenten / Price reduction for subscribers: 10%.

Vorzugspreis (20% Nachlaß) bei Bezug der Bände 1—20 inklusive Generalregister / Special price reduction (20% of the list price) for the set Vols. 1—20 plus Cumulative Index.

Inhaltsverzeichnis

Contents

Structural and Biogenetic Relationships of Isoflavonoids. By E. WONG, Applied Biochemistry Division, Palmerston North, New Zealand.....	1
I. Introduction.....	2
II. Isoflavones	4
1. Simple Isoflavones	5
2. Complex Isoflavones	9
3. Isoflavone Glycosides	14
4. Synthesis of Isoflavones	17
III. Isoflavanones	19
IV. Rotenoids	22
V. Pterocarpanes	25
1. Natural Pterocarpanes	26
2. Stereochemistry of Pterocarpanes	30
3. Reactions and Synthesis of Pterocarpanes	31
VI. Isoflavans.....	33
VII. 3-Aryl-4-hydroxycoumarins.....	36
1. Structure Elucidation	38
2. Synthesis of 3-Aryl-4-hydroxycoumarins	40
VIII. Coumestans	41
1. Natural Coumestans	41
2. Structure Elucidation and Synthesis	43
IX. Other Types of Isoflavonoids	45
X. Biogenesis of Isoflavonoids	46
1. 1,2-Aryl Migration as a Common Feature	48
2. Branching Point from the Flavonoid Pathway	49
3. Nature of the Primary Isoflavonoid Product.....	51
4. Biogenetic Relationships among the Isoflavonoid Classes	53
a) Direct Experimental Evidence	53
b) Co-occurrence of Classes of Isoflavonoids	54
c) Isoflavanones - Dehydropterocarpanes - Pterocarpanes - Isoflavans - Coumestans	55
d) Isoflavones - 2-Hydroxyisoflavones - 3-Aryl-4-hydroxycoumarins	58
e) Isoflavones - Rotenoids - Coumaronochromones.....	59
f) Summary of Biogenetic Interrelationships	61
References	63

Recent Advances in the Chemistry of Cyanogenic Glycosides. By R. EYJÓLFSSON, The Royal Danish School of Pharmacy, Chemical Laboratory B, Copenhagen, Denmark	74
I. Introduction	75
II. General Chemical Considerations	75
Structural Relationships 75. — Chemical Properties 80. — Enzymic Degradation 81.	
III. Detection	82
Detection in Fresh Plant Specimens 82. — Detection on Chromatograms 83.	
IV. Isolation	84
Column Chromatography 84. — Preparative Paper Chromatography 85. — Preparative Thin Layer Chromatography 85. — Gas Liquid Chromatography 85.	
V. Structure Elucidation	85
Gynocardin 85. — Triglochinin 87. — Dhurrin and Taxiphyllin 89. — Linamarin 90. — Lotaustralin 91. — Proteacin 91. — Nandina-glucoside 92.	
VI. Synthesis	92
VII. Distribution	92
Cyanogenesis in Higher Plants 95. — Cyanogenesis in Bacteria 95. — Cyanogenesis in Fungi 95. — Cyanogenesis in Animals 95.	
VIII. Biosynthesis	96
IX. Metabolic Aspects	100
The Fate of Cyanogenic Glycosides in Living Organisms 100. — Cyanide Metabolism 100.	
References	103

Naturstoffe mit Pyridinstruktur und ihre Biosynthese. Von D. GROSS, Institut für Biochemie der Pflanzen, Halle (Saale), Weinberg, DDR	109
--	-----

Einführung	109
------------------	-----

I. Natürlich vorkommende Pyridinverbindungen	110
1. Carbonsäuren und einfache Pyridinderivate	110
2. Alkaloide	113
a) Nicotin und verwandte Alkaloide	113
b) Pyridonalkaloide	115
c) Terpenoide Alkaloide	115
d) Verschiedenartige Pyridinalkaloide	121
3. Aminosäuren mit Pyridinstruktur	124
4. Mikrobielle Stoffwechselprodukte	125

II. Biosynthese des Pyridinringes	126
1. Entstehung der Nicotinsäure	127
a) Oxydativer Tryptophanabbau	127
b) C_3 - + C_4 -Kondensation	129
c) Pyridinnucleotid-Cyclus	132
2. Biosynthese von Fusarinsäure und 2,6-Dipicolinsäure	135
3. Lysin als Pyridinvorstufe	137
a) Biosynthese von Mimosin sowie Desmosin und Isodesmosin	137
b) In vitro-Biosynthese von Anabasin	139
4. Entstehung des Pyridinringes auf dem Monoterpenweg	140
5. Biosynthese der Piericidine A und B	144
III. Hypothesen zur Biogenese weiterer Pyridinverbindungen	144
Schlußbetrachtung	145
Literaturverzeichnis	146
Peptide Alkaloids. By E. W. WARNHOFF, Department of Chemistry, University of Western Ontario, London, Canada	162
I. Introduction	163
II. General Properties of Peptide Alkaloids	164
III. General Methods and Techniques of Structural Determination	165
IV. Structure and Properties of Peptide Alkaloids	167
1. Pandamine	167
2. Zizyphine	170
3. Ceanothine-B	172
4. Scutianine	175
5. Integerrine	177
6. Lunarine	179
7. Homaline	181
8. Adouétine-X	183
9. Americine	183
10. Aralionine	184
11. Ceanothine-A	184
12. Franganine, Frangufoline, and Frangulanine	185
13. Hymenocardine	185
14. Integerrenine and Integerressine	186
15. LBX and LBZ	186
16. Lasiodine-A	187
V. Ultraviolet Spectra of Peptide Alkaloids	187
VI. NMR Spectra of Peptide Alkaloids	190
VII. Mass Spectra of Aryloxy Macrocyclic Peptide Alkaloids	191
VIII. Pharmacological Properties of Peptide Alkaloids	193
IX. Tables	193
1. Basicity of Peptide Alkaloids	193
2. Peptide Alkaloids	194
3. Sources of Peptide Alkaloids	200
References	201

Insektensexuallockstoffe. Von K. EITER, Bayerwerke Leverkusen, Köln-Stammheim, BRD	204
I. Einleitung	204
II. Insektensexuallockstoffe	206
a) Olefinische Verbindungen	206
b) Aliphatische Verbindungen	237
c) Terpenartige Verbindungen	237
d) Heterocyclische Verbindungen	244
III. Weitere Pheromone.....	246
IV. Insektenhormone	246
a) Juvenilhormon (JH)	246
b) Häutungshormon (MH = moulting-Hormon)	248
c) Sterilisantien (Juvenilhormonartige Substanzen).....	249
d) Synthetische Produkte	249
Literaturverzeichnis.....	250

Arthropod Molting Hormones. By HIROSHI HIKINO and YASUKO HIKINO, Pharmaceutical Institute, Tohoku University, Aoba-yama, Sendai, Japan	256
I. Introduction.....	257
II. Hormonal Regulation of Growth of Insects and Crustaceans	257
III. Occurrence in Animals	258
IV. Occurrence in Plants.....	261
V. Isolation and Assay	263
VI. Structure Determination and Chemistry.....	264
1. α -Ecdysone (Ecdysone)	264
2. β -Ecdysone (Crustecdysone, 20-Hydroxyecdysone, Ecdysterone) ...	266
3. Tobacco Hornworm Ecdysone III (20,26-Dihydroxyecdysone) ...	267
4. Deoxycrustecdysone	268
5. Ponasterone A	268
6. Ponasterone B	272
7. Ponasterone C	272
8. Inokosterone	273
9. Cyasterone, Isocyasterone, Sengosterone and Capitasterone	274
10. Polypodine B	275
11. Rubrosterone	276
12. Ponasteroside A	276
13. Shidasterone	277
14. Ajugasterone C	278
15. Pterosterone, Makisterone A, Makisterone B, Lemmasterone (Maki- sterone C, Podecdysone A), Amarasterone A, Makisterone D and Amarasterone B	278
16. Viticosterone E, Stachysterone C, Stachysterone A, Stachysterone B, Podecdysone B and Stachysterone D	279
17. Ajugasterone B	280

VII. Synthesis	280
1. α -Ecdysone	280
2. β -Ecdysone and Ponasterone A	286
3. Rubrosterone	289
4. Miscellaneous	290
VIII. Biosynthesis and Catabolism	291
IX. Tables	295
1. Animals Known to Contain Ecdysterols	295
2. Plant Families Containing Ecdysterols	296
3. Plants Known to Contain Ecdysterols	297
4. Properties of Ecdysterols	301
5. NMR Data of some Ecdysterols	303
6. ORD and CD Data of Ecdysterols	304
References	305

Total Synthesis of Prostaglandins. By J. E. PIKE, Experimental Chemistry Division, The Upjohn Company, Kalamazoo, Michigan, USA	313
I. Introduction	313
II. Structure and Chemical Transformations of the Prostaglandins	314
III. General Approaches to Prostaglandin Synthesis	316
A. Initial Corey Synthesis of dl-PGE ₁	316
B. Corey's Second Synthesis of dl-PGE ₁	319
C. A Stereocontrolled Synthesis of Prostaglandins E ₂ and F ₂ α (COREY)	322
D. Bicyclohexane Route to Prostaglandins	324
E. Non-Enzymic Cyclization of Fatty Acids	330
IV. Synthetic Routes to Structurally Simplified Prostaglandins	331
A. Synthesis of dl-13,14-Dihydro-PGE ₁ , Ethyl Ester	331
B. Synthesis of dl-15-Dehydro-PGE ₁	331
C. Synthesis of dl-PGB ₁	332
V. Synthetic Routes to Prostaglandin Analogs	334
A. 11-Deoxy-Prostaglandins	334
B. 7-Oxa-Prostaglandins	335
VI. Miscellaneous Synthetic Approaches	336
VII. Resolution of Racemic Prostaglandins	339
References	339

Chemistry of Cephalosporin Antibiotics. By R. B. MORIN and B. G. JACKSON, The University of Wisconsin, School of Pharmacy, Pharmacy Building, Madison, Wisconsin, USA	343
I. Introduction	344
II. Isolation and Structure of Cephalosporin Antibiotics	345
A. Historical	345
B. Cephalosporin P	346
C. Cephalosporin N (Penicillin N)	349
D. Cephalosporin C	351

III. Chemical Transformations of Cephalosporin C	355
A. Nomenclature	355
B. Sidechain Amido Functions	355
1. Reactions of the 7, α Amino adipamoyl Group	355
2. Reactions of the 7-Amino Group	359
C. Reactions of the β -Lactam Ring System	360
D. Reactions of the Dihydrothiazine Ring System	366
1. Reactions of the Double Bond	366
a) Formation of Δ^2 -Isomers	366
b) Other Reactions of the Double Bond	368
2. Reactions of the C-3 Substituents	369
a) Formation of Desacetyl Derivatives	369
b) Nucleophilic Displacement of the Acetate	370
c) Hydrogenolysis of the Acetate	373
3. Reactions of the Carboxyl Group	373
4. Formation of Sulfoxides	375
E. Conformation of Cephalosporanates	376
IV. Physicochemical Properties of Cephalosporanates	377
V. Syntheses of Cephalosporins	379
A. Total Synthesis	379
B. Partial Synthesis	389
VI. Biosynthesis	393
VII. Biological Activity of Cephalosporanates	394
References	395

Oligosaccharide der Frauenmilch. Von H. WIEGANDT und H. EGGE, Institut für Physiologische Chemie, Universität Marburg, Marburg/Lahn, BRD	404
I. Einleitung	404
II. Isolierung und Analyse der Oligosaccharide	406
1. Isolierung	406
2. Analytische Methoden	407
III. Beschreibung der Zucker	410
IV. Vergleich der freien Kohlenhydrate der Milch und des Urins mit den kon- jugierten Oligosacchariden der Glykosphingolipide	418
V. Biosynthese und Blutgruppenmerkmale	419
Literaturverzeichnis	422

Glucagon: Chemistry and Action. By W. BROMER, The Lilly Research Laboratories, Eli Lilly and Company, Indianapolis, Indiana, USA ...	429
I. Introduction	430
II. Assay	430
1. Physicochemical Methods	430

2. Bioassay	430
a) Measurement of the Hyperglycemic Action of Glucagon.....	430
b) Measurement of the Glycogenolytic Effect of Glucagon	431
3. Radioimmune Assays	431
III. Chemical Aspects	432
1. Isolation, Properties, and Primary Structure.....	432
2. Synthesis	435
3. Conformation	435
4. Relationships of Structure and Function	437
IV. Site of Formation and Release	438
1. Pancreas	438
2. Intestine	439
3. Release	440
V. Glucagon in Blood.....	440
1. Concentration	440
2. Catabolism	441
VI. Glucagon Action.....	441
1. On Adenyl Cyclase.....	441
2. In Pancreatic β -cells	442
3. In Liver	443
4. In Adipose Tissue	444
5. In Heart	444
6. In the Gastrointestinal System.....	445
7. On Plasma Electrolytes and Renal Function	445
VII. Physiologic Role	446
References	446
Namenverzeichnis. Author Index.....	453
Sachverzeichnis. Subject Index.....	474

Structural and Biogenetic Relationships of Isoflavonoids

By **E. WONG**, Palmerston North, New Zealand

Contents	Page
I. Introduction.....	2
II. Isoflavones	4
1. Simple Isoflavones	5
2. Complex Isoflavones	9
3. Isoflavone Glycosides	14
4. Synthesis of Isoflavones	17
III. Isoflavanones	19
IV. Rotenoids	22
V. Pterocarpanes	25
1. Natural Pterocarpanes	26
2. Stereochemistry of Pterocarpanes	30
3. Reactions and Synthesis of Pterocarpanes	31
VI. Isoflavans	33
VII. 3-Aryl-4-hydroxycoumarins.....	36
1. Structure Elucidation	38
2. Synthesis of 3-Aryl-4-hydroxycoumarins	40
VIII. Coumestans	41
1. Natural Coumestans	41
2. Structure Elucidation and Synthesis	43
IX. Other Types of Isoflavonoids	45
X. Biogenesis of Isoflavonoids	46
1. 1,2-Aryl Migration as a Common Feature	48
2. Branching Point from the Flavonoid Pathway	49
3. Nature of the Primary Isoflavonoid Product.....	51
4. Biogenetic Relationships among the Isoflavonoid Classes	53
a) Direct Experimental Evidence	53
b) Co-occurrence of Classes of Isoflavonoids	54
c) Isoflavanones - Dehydropterocarpanes - Pterocarpanes - Isoflavans - Coumestans	55