

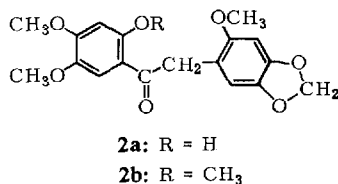
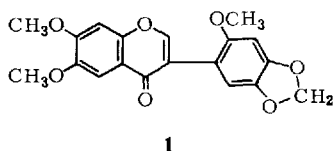
Mihály Nógrádi, Loránd Farkas und W. David Ollis

## Notiz über die Synthese des Milldurons, eines Isoflavons aus *Millettia dura* (Dunn)

Aus dem Department of Chemistry, The University, Sheffield, England, und der Forschungsgruppe für Alkaloidchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

(Eingegangen am 13. Oktober 1969)

Millduron (**1**) wurde aus den Samen von *Millettia dura* (Dunn) (*Leguminosae*)<sup>1)</sup> und später aus dem Kernholz von *Cordyla africana* (*Leguminosae-Caesalpinoidae*)<sup>2)</sup> isoliert. Erstmals wurde es durch eine neue Isoflavonsynthese, die oxydative Umlagerung von Chalkonen mittels Thallium(III)-acetat<sup>3)</sup>, hergestellt. Nun berichten wir über eine weitere Synthese.



Die Friedel-Crafts-Reaktion von 1.2.4-Trimethoxy-benzol und 2-Methoxy-4.5-methylenedioxy-phenylacetylchlorid ergab die zwei Desoxybenzoine **2a** und **2b**, ferner als Nebenprodukt 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-biphenyl<sup>4)</sup>. Chromatographische Trennung ergab das gewünschte [2-Hydroxy-4.5-dimethoxy-phenyl]-[2-methoxy-4.5-methylenedioxy-benzyl]-keton (**2a**), das durch Formylierung mit Äthylformiat und gepulvertem Natrium direkt zu Millduron (**1**) führte.

### Beschreibung der Versuche<sup>5)</sup>

[2-Hydroxy-4.5-dimethoxy-phenyl]-[2-methoxy-4.5-methylenedioxy-benzyl]-keton (**2a**) und [2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-[2-methoxy-4.5-methylenedioxy-benzyl]-keton (**2b**): 8.4 g 2-Methoxy-4.5-methylenedioxy-phenylessigsäure<sup>6)</sup> wurden mit 16 ccm Thionylchlorid versetzt. Nach 2 Stdn. destillierte man bei Raumtemp. überschüss. Thionylchlorid ab, nahm das rohe Säurechlorid in 10 ccm trockenem Äther auf und gab zu einer eisgekühlten Lösung von 8.0 g Aluminiumchlorid und 100 g 1.2.4-Trimethoxy-benzol in 15 ccm Äther. Nach Stehenlassen über Nacht wurde mit verd. Salzsäure auf dem Dampfbad zersetzt und das anfallende Öl mit

1) W. D. Ollis, C. A. Rhodes und I. O. Sutherland, *Tetrahedron* [London] **23**, 474 (1967).

2) R. V. M. Campbell, S. H. Harper und A. D. Kemp, *J. chem. Soc.* [London] C **1969**, 178.

3) W. D. Ollis, K. L. Ormand und I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* **1968**, 1237; *J. chem. Soc.* [London] C **1970**, 119; W. D. Ollis, K. L. Ormand, B. T. Redman, R. J. Roberts und I. O. Sutherland, *ibidem* C **1970**, 125.

4) R. Fabinyi und T. Széki, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **43**, 2682 (1910); O. C. Musgrave, *Chem. Rev.* **69**, 499 (1969).

5) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Kernresonanzspektren wurden mit dem Varian A-60-Spektrophotometer aufgenommen.

6) H. Suginome, *Bull. chem. Soc. Japan* **39**, 1525 (1966).

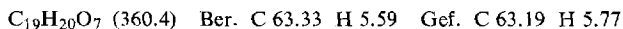
Chloroform extrahiert. Nach Ausschütteln mit Wasser und 10proz. Natriumcarbonat-Lösung engte man die Chloroformlösung ein und chromatographierte den Rückstand an 100 g Kieselgel (Elutionsmittel Benzol/Äthylacetat 4:1).

Als erste Fraktion erhielten wir das *Hydroxy-keton* **2a**. Viereckige Prismen (1.0 g) aus Aceton, Schmp. 161–162° (Lit.<sup>7)</sup>: 161–162°. — IR (KBr):  $\nu_{\text{CO}}$  1635/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>, innerer Standard TMS):  $\delta$  3.77 ppm (s), 3.83 (s), 3.89 (s) (3  $\times$  OCH<sub>3</sub>); 4.12 (s, CH<sub>2</sub>CO); 5.90 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6.43 (s, Phenyl-3-H); 6.55 (s, Benzyl-3-H); 6.62 (s, Benzyl-6-H); 7.28 (s, Phenyl-6-H); 12.62 (s, OH). (Für die Zuordnung wurde das NMR-Spektrum von 2-Methoxy-4.5-methylenedioxy-phenylessigsäure als Modell benutzt.)

Die zweite Fraktion war das Keton **2b**. Aus Aceton farblose sechseckige Prismen (0.9 g) vom Schmp. 150–152°. — IR (KBr):  $\nu_{\text{CO}}$  1652/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>, innerer Standard TMS):  $\delta$  3.71, 3.87, 3.92, 3.95 ppm (s, 4  $\times$  OCH<sub>3</sub>); 4.20 (s, CH<sub>2</sub>CO); 5.90 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6.53 (s, 3-H und 3'-H); 6.67 (s, Benzyl-6-H); 7.43 (s, Phenyl-6-H).



Die dritte Fraktion, farblose Nadeln vom Schmp. 176–179° (Lit.<sup>4)</sup>: 177°) (aus Äthanol/Chloroform), wurde als 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-biphenyl identifiziert. M<sup>+</sup> *m/e* 334.

NMR (CDCl<sub>3</sub>, innerer Standard TMS):  $\delta$  3.73, 3.83, 3.92 ppm (s, 3  $\times$  OCH<sub>3</sub>); 6.63 (s, 3-H und 3'-H); 6.83 (s, 6-H und 6'-H).

6.7.2'-Trimethoxy-4'.5'-methylenedioxy-isoflavon, *Mildduron* (**1**): Eine Lösung von 0.4 g **2a** in 12 ccm Äthylformiat wurde allmählich unter Eiskühlung zu 0.4 g pulverisiertem Natrium gegeben. Nach Stehenlassen über Nacht zersetzte man mit Wasser, säuerte mit Essigsäure an und vertrieb das Äthylformiat auf dem Dampfbad. Das Produkt wurde filtriert und aus Methanol umkristallisiert. Kleine farblose Nadeln (100 mg) vom Schmp. 233–235° (Lit.<sup>1</sup>): 233–234°, Misch-Schmp. mit natürlichem *Mildduron* 233–235°.

<sup>7)</sup> Diese Verbindung wurde unlängst<sup>2)</sup> auch durch Hydrolyse von *Mildduron* erhalten.

[391/69]

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher (06201) 3635  
Fernschreiber 465516 vchwh d

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30. — (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Erscheint monatlich.

Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. und Bad Homburg v. d. H.