

Notiz über die Synthese des 2',4',5',6,7- und 2',3',4',6,7-Pentamethoxyisoflavons, zweier Inhaltsstoffe aus *Cordyla africana* bzw. *Pterodon pubescens*¹⁾

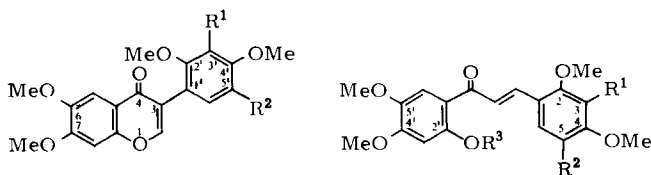
Loránd Farkas* und András Wolfner

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest*,
Alkaloid-Forschungsgruppe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften,
H-1111-Budapest, Gellért-tér 4

Eingegangen am 7. Juni 1974

Harper und Mitarbb.²⁾ isolierten im Jahre 1969 aus dem Kernholz von *Cordyla africana* fünf Isoflavone, darunter das noch unbekanntes 2',4',5',6,7-Pentamethoxyisoflavon (**1**). Ein Isomeres von **1**, das 2',3',4',6,7-Pentamethoxyisoflavon (**2**), wurde von *Braz Filho* und *Gottlieb*³⁾ in dem Kernholz von *Pterodon pubescens* aufgefunden.

In dieser Notiz berichten wir über die Anwendung der von uns unlängst ausgearbeiteten einfachen Isoflavonsynthese⁴⁾ zur Darstellung von **1** und **2**. Zu diesem Zweck kondensierten wir 2-Hydroxy-4,5-dimethoxyacetophenon⁵⁾ mit 2,4,5-Trimethoxy- bzw. 2,3,4-Trimethoxybenzaldehyd⁶⁾ zu den 2'-Hydroxychalconen **3** und **4**. Diese wurden in die entsprechenden Chalconacetate **5** und **6** übergeführt und mit Thallium(III)-nitrat in Methanol oxidativ umgelagert.



	R ¹	R ²
1	H	OMe
2	OMe	H

	R ¹	R ²	R ³
3	H	OMe	H
4	OMe	H	H
5	H	OMe	Ac
6	OMe	H	Ac

Die entstandenen 3,3-Dimethoxy-1,2-diphenyl-1-propanon-Derivate⁴⁾ wurden ohne vorherige Isolierung entacetyliert und mit Säure zu den Isoflavonen **1** und **2** cyclisiert. **1** und **2** wurden mit den Naturstoffen⁷⁾ durch Misch-Schmelzpunkt sowie durch IR- und ¹H-NMR-Spektren identifiziert.

¹⁾ III. Mitteil. in der Reihe: Oxidative Umlagerung von Chalconen mit Thallium(III)-nitrat;

II. Mitteil.: L. Farkas, S. Antus und M. Nógrádi, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., im Druck.

²⁾ R. V. M. Campbell, S. H. Harper und A. D. Kemp, J. Chem. Soc. C **1969**, 1787.

³⁾ R. Braz Filho und O. R. Gottlieb, Phytochemistry **10**, 2835 (1971).

⁴⁾ L. Farkas, A. Gottsegen, M. Nógrádi und S. Antus, J. C. S. Perkin I **1974**, 305.

⁵⁾ R. S. Gupta, K. K. Malik und R. T. Seshadri, Indian J. Chem. **6**, 481 (1968).

⁶⁾ P. E. Papadakis und W. Boand, J. Org. Chem. **26**, 2076 (1961).

⁷⁾ Wir danken Herrn Prof. S. H. Harper, Salysbury, und Herrn Prof. O. R. Gottlieb, Sao Paulo, für Proben der Naturstoffe.

Experimenteller Teil

2'-Hydroxy-2,4,4',5,5'-pentamethoxychalcon (3): 1.0 g 2-Hydroxy-4,5-dimethoxyacetophenon⁵⁾ und 0.6 g 2,4,5-Trimethoxybenzaldehyd wurden in einem Gemisch von 10 ml Äthanol und 11 ml 50proz. Kalilauge 10 min auf dem Dampfbad erhitzt. Nach Zugabe von Eis neutralisierte man mit 10proz. Salzsäure und kristallisierte das ausgefallene Rohprodukt zweimal aus Äthanol um. Orangefarbene Nadeln (0.3 g), Schmp. 171–172°C.

$C_{20}H_{22}O_7$ (374.4) Ber. C 64.16 H 5.92 Gef. C 64.04 H 6.04

Acetat (5): Acetylierung von 0.10 g 3 mit Pyridin/Acetanhydrid ergab nach üblicher Aufarbeitung 5 in gelben sechseckigen Plättchen (0.10 g), Schmp. 154–155°C (aus Äthanol).

$C_{22}H_{24}O_8$ (416.4) Ber. C 63.45 H 5.81 Gef. C 63.31 H 5.89

2',4',5',6,7-Pentamethoxyisoflavon (1): Eine Suspension von 0.41 g 5 in 25 ml wasserfreiem Methanol wurde mit 0.60 g $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ versetzt und 3 h gerührt, wobei 5 allmählich in Lösung ging. Nach Filtrieren, Neutralisieren mit 1 N Natriummethylat und Eindampfen löste man den Rückstand in 10 ml Äthanol. Die anorganischen Salze wurden abfiltriert, die Lösung mit 1 N Natriummethylat alkalisiert und 10 min unter Rückfluß gekocht. Nach Ansäuern mit 10proz. Salzsäure setzte man das Kochen noch 30 min lang fort. Einengen der Lösung auf etwa ein Drittel ergab das Isoflavon 1. Kleine farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. 171–172°C (Lit.²⁾ 171–172°C).

2'-Hydroxy-2,3,4,4',5'-pentamethoxychalcon (4): Die Kondensation von 3.8 g 2-Hydroxy-4,5-dimethoxyacetophenon mit 5.0 g 2,3,4-Trimethoxybenzaldehyd⁶⁾ nach dem bei 3 beschriebenen Verfahren ergab nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol 1.3 g 4, Schmp. 142–143°C.

$C_{20}H_{22}O_7$ (374.4) Ber. C 64.16 H 5.92 Gef. C 64.12 H 5.90

Acetat (6): Acetylierung von 1.2 g 4 ergab 6 in gelben Kristallen (0.85 g). Schmp. 92–93°C (aus Äthanol).

$C_{22}H_{24}O_8$ (416.4) Ber. C 63.45 H 5.81 Gef. C 63.63 H 5.78

2',3',4',6,7-Pentamethoxyisoflavon (2): Oxidation von 0.80 g 6 mit $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ nach dem bei 1 beschriebenen Verfahren ergab 2 (0.32 g), Schmp. 171–172°C (aus Äthanol) (Lit.³⁾ Schmp. 170–172°C).

[219/74]