

Derivate des Methylenedioxybenzols, 40¹⁾

Synthese des Ferrugons und des Pseudoferrugons

Franz Dallacker* und Hubert Van Wersch

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1

Eingegangen am 23. August 1974

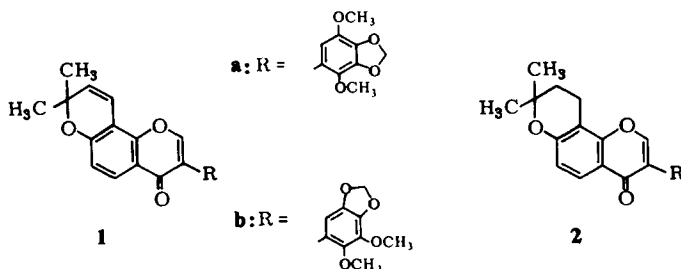
Die Isoflavone Ferrugon (**1a**) und Pseudoferrugon (**1b**) sowie die Dihydroverbindungen **2a** und **b** werden durch Reaktion der Apionderivate **5f** und **6f** mit den Chromen- bzw. Chroman-derivaten **4d** bzw. **3p** dargestellt.

Derivatives of Methylenedioxybenzene, 40¹⁾

The Synthesis of Ferrugone and Pseudoferrugone

The isoflavones ferrugone (**1a**) and pseudoferrugone (**1b**) as well as their dihydro derivatives **2a** and **b** are prepared from the apione derivatives **5f** or **6f** and the chromene or chroman derivatives **4d** and **3p**.

Clark²⁾ isolierte aus dem Samen des abessinischen Berberabaumes *Millettia ferruginea* (Hochst.) neben anderen Verbindungen Ferrugon (**1a**), ein Isoflavon, dessen Struktur Highet und Highet³⁾ durch spektroskopische Untersuchungen der Abbauprodukte ermittelten. Wir stellten nun **1a** und zum Vergleich auch das Pseudoferrugon (**1b**) dar.



Da die Darstellung der Isoflavone **1a** und **b** durch Verknüpfung eines β -Tubasäurederivates mit einem 1,4- bzw. 1,2-Apionbaustein denkbar ist, befaßten wir uns zunächst mit der Darstellung der Dihydro- β -tubasäure (**31**) und mit ihrem Dehydroderivat **4b**.

¹⁾ 39. Mittel.: F. Dallacker und J. Schubert, Chem. Ber. 107, 95 (1974).

²⁾ E. P. Clark, J. Amer. Chem. Soc. 65, 27 (1943).

³⁾ R. J. Highet und P. F. Highet, J. Org. Chem. 32, 1055 (1967).

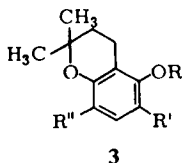
β -Tubasäure und Dihydro- β -tubasäure

In der Vergangenheit hat es an Versuchen zur Darstellung der Säuren **3i** und **4b** nicht gemangelt⁴⁻⁸). Da die aus der Literatur bekannten Verfahren entweder ohne Ausbeuteangaben angezeigt wurden oder aber die angegebenen Ausbeuten bei größeren Ansätzen nicht erreicht werden konnten⁹), befaßten wir uns zunächst mit der Darstellung der Dihydro- β -tubasäure (**3i**).

Sowohl die Carboxylierung des Dihydro- β -tubanols (**3a**)¹⁰) nach Kolbe-Schmitt als auch die Claisen-Umlagerung des Allyläthers **3b** führten zu hochmolekularen, nicht identifizierbaren Verbindungen. Versuche, den Benzyläther **3c** mit *N*-Methylformanilid/Phosphoroxchlorid nach Vilsmeier zu formylieren, ergaben in 65proz. Ausbeute den Aldehyd **3d**, wie durch Oxidation zur Säure **3e** und durch Debenzylierung zur Hydroxysäure **3f** bewiesen wurde.

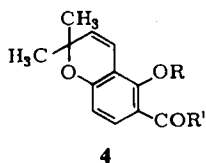
Das Acetat **3g** ließ sich durch Friessche Verschiebung in Bortrifluorid/Eisessig in 73proz. Ausbeute ins Acetophenon **3h** überführen, das durch Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung leicht vom gleichzeitig in geringer Ausbeute entstandenen Keton **3i** abgetrennt werden kann.

Die Darstellung der Dihydro- β -tubasäure (**3i**) ist durch Haloform-Reaktion am Benzyloxy-acetophenon **3j** und durch anschließende Debenzylierung der Säure **3k** leicht realisierbar. Durch 60stdg. Erhitzen des Dihydro- β -tubasäure-methylesters



3	R	R'	R''
a	H	H	H
b	CH ₂ CH=CH ₂	H	H
c	CH ₂ C ₆ H ₅	H	H
d	CH ₂ C ₆ H ₅	H	CHO
e	CH ₂ C ₆ H ₅	H	CO ₂ H
f	H	H	CO ₂ H
g	COCH ₃	H	H
h	H	COCH ₃	H

	R	R'	R''
i	H	H	H ₃ CCO
j	CH ₂ C ₆ H ₅	COCH ₃	H
k	CH ₂ C ₆ H ₅	CO ₂ H	H
l	H	CO ₂ H	H
m	CH ₂ C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	H
n	H	CO ₂ CH ₃	H
o	COCH ₃	CO ₂ H	H
p	COCH ₃	COCl	H

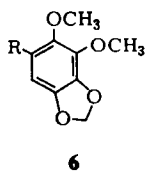
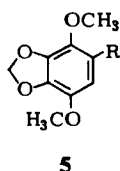


4	R	R'
a	H	OCH ₃
b	H	OH
c	COCH ₃	OH
d	COCH ₃	Cl

(3n), der aus der Behandlung von 3k mit äther. Diazomethanlösung und anschließender Hydrogenolyse von 3m entsteht, mit Dichlordicyan-1,4-benzochinon in Benzol erhält man in 53proz. Ausbeute den leicht zur β -Tubasäure (4b) hydrolysierbaren Methylester 4a. Aus den Carbonsäuren 3l und 4b erhält man durch Acetanhydrid/Pyridin glatt die entsprechenden Acetate 3o bzw. 4c.

1,4- und 1,2-Apionderivate

Zur Darstellung der Apionbausteine gingen wir vom Petersilien- bzw. vom Dill-Apiol¹¹⁾ aus, setzten Jod zu und behandelten die Addukte mit Silberbenzoat. Die Dibenzoate 5a und 6a erwiesen sich als leicht zu den 1,2-Propandiolen 5b und 6b hydrolysierbar. Aus der Criegee-Spaltung resultierten die Acetaldehyde 5c und 6c in 71- bzw. 67proz. Ausbeuten. Die Semicarbazone 5d und 6d sowie die Thiosemicarbazone 5e und 6e bildeten sich glatt.



	R
5, 6a	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_5$
b	$\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$
c	CH_2CHO
d	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{NNHCONH}_2$
e	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{NNHCSNH}_2$
f	$\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$

Ferrugon, Pseudoferrugon und die Dihydroderivate

Die Darstellung der Isoflavone 1a, b und 2a, b läßt sich durch Umsetzung der Enamine 5f und 6f mit den Säurechloriden 4d und 3p in einem Eintopf-Verfahren realisieren. Die relativ schlechten Ausbeuten sind darauf zurückzuführen, daß der mesomer-elektronenliefernde Effekt eines Dioxolsauerstoffs eine erhöhte Elektronendichte auch am α -C-Atom bewirkt und dadurch ein zusätzliches acylierbares C-Atom schafft, das Anlaß zu Nebenreaktionen ist.

Das einmal aus Methanol umkristallisierte Produkt 1a zeigt den Schmp. 167 bis 169°C, der mit dem des natürlichen Ferrugons, 167–169°C, übereinstimmt. Mehrmaliges Umkristallisieren von 1a führt jedoch zu dem Schmp. 182–184°C. Da die Massen-, NMR- und IR-Spektren von 1a und die des Naturproduktes völlig übereinstimmen, ist anzunehmen, daß das natürliche Ferrugon noch nicht analysenrein vorlag.

⁴⁾ R. Hüls, Bull. Cl. Sci., Acad. Roy. Belgique **39**, 1064 (1953) [C. A. **49**, 5459a (1955)].

⁵⁾ O. A. Stamm, H. Schmid und J. Büchi, Helv. Chim. Acta **41**, 2006 (1958).

⁶⁾ J. Nickl, Chem. Ber. **91**, 1372 (1958).

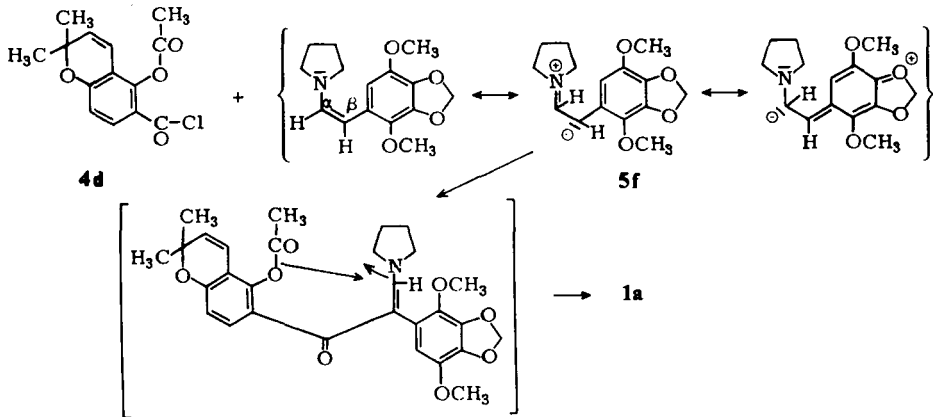
⁷⁾ R. Hüls, Bull. Soc. Roy. Sci. Liege **23**, 31 (1954) [C. A. **49**, 6932a (1955)].

⁸⁾ J. Nickl, Chem. Ber. **92**, 1989 (1959).

⁹⁾ H. L. Haller, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 733 (1931); S. F. Dyke, W. D. Ollis, M. Sainsbury und J. S. P. Schwarz, Tetrahedron **20**, 1331 (1964).

¹⁰⁾ K.-H. Boltze und H.-D. Dell, Angew. Chem. **78**, 389 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 415 (1966).

¹¹⁾ F. Dallacker, Chem. Ber. **102**, 2663 (1969).



Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit vielmals gedankt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — Die Reinheit der Substanzen prüften wir gaschromatographisch, wobei eine Apiezon-L-Säule (6ft) verwendet wurde. IR-Spektren: Leit-Spektrograph Nr. 65; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian-A60-Gerät (TMS als innerer Standard); UV-Spektren: Cary-14-Gerät.

2,2-Dimethyl-5-chromanol (Dihydro- β -tubanol) (3a): Aus 130 g 1,3-Dimethoxy-2-(3-methyl-2-butenyl)benzol¹⁰ und 317 g Pyridin-hydrochlorid durch 6stdg. Erhitzen auf 210–220°C. Ausb. 76.7 g (69%) (Lit.¹⁰ 74%).

5-Allyloxy-2,2-dimethylchroman (3b): Unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt man ein Gemisch von 17.8 g **3a**, 100 ml Aceton, 15 g Allylbromid und 17 g wasserfreiem K_2CO_3 8 h unter Rückfluß, destilliert das Aceton ab, verdünnt mit Wasser und äthert aus. Den Extrakt wäscht man mit verd. Natronlauge, mit Wasser und trocknet über MgSO_4 . Aus wenig Methanol 17.1 g (79%) farblose Kristalle, Schmp. 41–42°C, Sdp. 80–81°C/0.05 Torr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (218.3) Ber. C 77.03 H 8.31 Gef. C 76.91 H 8.45

5-Benzyloxy-2,2-dimethylchroman (3c): Darstellung analog **3b** aus 12.5 g **3a**, 10.5 g Benzylchlorid, 100 ml *N,N*-Dimethylformamid und 12.6 g K_2CO_3 durch 8stdg. Erhitzen. Aus Benzin (Sdp. 40–80°C) 17.3 g (92%) farblose Nadeln, Schmp. 55–57°C; Sdp. 142°C/0.1 Torr (Lit.¹²) Sdp. 135–138°C/0.04 Torr).

5-Benzyloxy-2,2-dimethyl-8-chromancarbaldehyd (3d): Unter Feuchtigkeitsausschluß rührt man bei –5°C zu 15.3 g POCl_3 tropfenweise 13.5 g *N*-Methylformanilid, setzt 2 h nach beendeter Zugabe 18.4 g **3c** zu, läßt 8 h bei 20°C und 8 h bei 60–70°C reagieren, gießt auf Eis, wäscht den äther. Extrakt neutral und trocknet über MgSO_4 . Aus Benzin (Sdp. 40–80°C) 13.1 g (65%) farblose Kristalle, Schmp. 76–77°C; Sdp. 182–183°C/0.1 Torr. — IR (KBr): 1672 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (296.4) Ber. C 77.0 H 6.80 Gef. C 76.92 H 6.89

¹²⁾ H. Fukami und M. Nakayima, Agric. Bull. Chem. [Tokyo] **25**, 247 (1961) [C. A. **55**, 14448a (1961)].

5-Benzoyloxy-2,2-dimethyl-8-chromancarbonsäure (3e): Unter intensivem Rühren tropft man zu einer siedenden Lösung von 10 g **3d** in 300 ml Aceton 10 g KMnO_4 , gelöst in 200 ml heißem Wasser, erhitzt nach beendeter Zugabe noch 2 h unter Rückfluß, destilliert den größten Teil des Acetons ab, filtriert, wäscht den Rückstand mit 1proz. Natronlauge und säuert die vereinigten Filtrate an. Aus Methanol/Wasser (10:1) 5.7 g (54%) farblose Nadeln, Schmp. 141 bis 142°C. — IR (KBr): 3250 (OH), 1720 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (312.4) Ber. C 73.06 H 6.45 Gef. C 72.92 H 6.53

5-Hydroxy-2,2-dimethyl-8-chromancarbonsäure (3f): In eine Suspension von 1.4 g **3e** und 2 g Palladium/Kohle (10% Pd) in 200 ml Methanol leitet man 5 h Wasserstoff, filtriert unter N_2 ab und kristallisiert aus wenig Methanol um. 0.90 g (90%) farblose Kristalle, Schmp. 193–194°C (Lit.¹³) 193°C.

5-Acetoxy-2,2-dimethylchroman (3g): Man versetzt 8.9 g **3a** und 10 ml Acetanhydrid mit 4 ml Pyridin, erhitzt die gelbe Lösung 2 h auf 70°C, läßt abkühlen und gießt auf Eis. Aus Benzin (Sdp. 40–80°C) 11 g (quantitat.) farblose Kristalle, Schmp. 62.5–63.5°C (Lit.¹²) 63–63.5°C.

6-Acetyl-2,2-dimethyl-5-chromanol (3h) und 8-Acetyl-2,2-dimethyl-5-chromanol (3i): Durch Einleiten von 6.8 g Bortrifluorid in 12 g über P_4O_{10} dest. Essigsäure stellt man 18.8 g BF_3 -Eisessig-Komplex (1:2) dar. Unter Feuchtigkeitsausschluß rührt man bei 70°C (Ölbadtemp.) zu 16 g **3g** schnell 18.8 g BF_3 -Eisessig. Durch Temperaturanstieg macht sich der Reaktionsbeginn bemerkbar. 20 min nach der Zugabe gießt man in 700 ml 2 N NaOH, erwärmt bis zur Lösung, filtriert noch heiß ab und säuert mit konz. Salzsäure an. Nach 24stdg. Stehenlassen bei 5–10°C saugt man ab, wäscht mit Wasser neutral und destilliert das über NaOH getrocknete Produkt i. Vak.

3h: Aus Methanol 13.1 g (73%) farblose Nadeln, Sdp. 116°C/0.25 Torr, Schmp. 105–106°C (Lit.^{6,14}) 72–73 bzw. 172–173°C). FeCl_3 -Reaktion: intensiv rot. — IR (KBr): 1600 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (220.3) Ber. C 70.89 H 7.32 Gef. C 70.83 H 7.15

3i: Den Rückstand der Vakuumdestillation erhitzt man in einem Sublimationstopf bei 0.25 Torr und 170°C Badtemp. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol 1.3 g (7%) farblose Nadeln vom Schmp. 165–167°C; FeCl_3 -Reaktion: negativ.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (220.3) Ber. C 70.89 H 7.32 Gef. C 70.96 H 7.39

6-Acetyl-5-benzyloxy-2,2-dimethylchroman (3j): Unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt man ein intensiv gerührtes Gemisch von 11 g **3h**, 7.6 g Benzylchlorid, 100 ml DMF und 13.8 g K_2CO_3 20 h auf 120°C, saugt kalt ab, wäscht den Rückstand mit wenig DMF, vereinigt die Filtrate und destilliert i. Vak. den größten Teil des DMF ab. Man versetzt mit Wasser, wäscht den äther. Extrakt mit verd. Natronlauge, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion und trocknet über MgSO_4 . Aus Methanol 12.7 g (82%) farblose Substanz, Schmp. 66–67°C, Sdp. 175–179°C/0.2 Torr. — IR (KBr): 1645 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (310.4) Ber. C 77.39 H 7.14 Gef. C 77.44 H 7.24

5-Benzoyloxy-2,2-dimethyl-6-chromancarbonsäure (3k): Bei 0–10°C tropft man zu 50 ml Hypobromitlösung, dargestellt aus 9.6 g Brom, 8 g NaOH und Wasser, eine Lösung von 6.2 g **3j** in 75 ml Dioxan. Nach beendeter Zugabe entfernt man das Eisbad, erwärmt 1 h auf 40–45°C, läßt abkühlen und trennt die spezifisch schwerere Flüssigkeit ab. Nach Abdestil-

¹³) S. Takei, S. Miyasima und M. Ono, Ber. Deut. Chem. Ges. **66**, 1826 (1933).

¹⁴) B. S. Bajwa, P. L. Khanna und T. R. Seshadri, Ind. J. Chem. **11**, 100 (1973) [C. A. **79**, 18530p (1973)].

lieren des Dioxans versetzt man den Rückstand mit 4.6 g Dinatriumdithionit, säuert mit konz. Salzsäure an, saugt ab, wäscht neutral und trocknet über MgSO_4 . Aus Methanol/Wasser (1:1) 4.2 g (67%) farblose Nadeln, Schmp. 128–129°C. — IR (KBr): 1672 cm^{-1} (CO_2H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (312.4) Ber. C 73.04 H 6.45 Gef. C 73.12 H 6.42

5-Hydroxy-2,2-dimethyl-6-chromancarbonsäure (Dihydro- β -tubasäure) (3i): Man leitet 5 h H_2 in eine intensiv gerührte Suspension von 25.2 g **3k** und 5 g Palladium/Kohle (10% Pd) in 300 ml Methanol, filtriert unter N_2 ab und kristallisiert den Rückstand aus Methanol um. 17.8 g (99%) farblose Kristalle, Schmp. 165–167°C (Zers.) [Lit.: Schmp. 170–171°C (Zers.)⁶; 173.5–174.5°C (Zers.)⁵; 170°C (Zers.)⁴; 175–176°C (Zers.)⁹]. — IR (KBr): 1645 cm^{-1} (CO_2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.83 H 6.38

5-Benzyloxy-2,2-dimethyl-6-chromancarbonsäure-methylester (3m): Unter Eiskühlung gibt man zu einer äther. Diazomethanlösung, dargestellt aus 31 g Nitrosomethylharnstoff in 300 ml Äther, 31.2 g **3k**, rührt 20 h bei Raumtemp. und kristallisiert den Rückstand aus Benzin (Sdp. 40–80°C) um. Ausb. 26.7 g (88%) farblose Kristalle, Schmp. 67–68°C, Sdp. 190–193°C/0.8 Torr. — IR (KBr): 1685 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (326.4) Ber. C 73.60 H 6.79 Gef. C 73.66 H 6.80

5-Hydroxy-2,2-dimethyl-6-chromancarbonsäure-methylester (3n): Darstellung analog **3f** aus 65.2 g **3m** in 500 ml Methanol mit 3 g Palladium/Kohle (10% Pd). Nach Abdestillieren des Methanols behandelt man den Rückstand mit 1 Liter siedendem n-Pentan, filtriert und destilliert ab. Den Rückstand kristallisiert man aus Methanol um. 36.8 g (78%) farblose Kristalle, Schmp. 57–58°C. — IR (KBr): 1650 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (236.3) Ber. C 66.08 H 6.83 Gef. C 66.34 H 6.67

5-Acetoxy-2,2-dimethyl-6-chromancarbonsäure (3o): Unter Feuchtigkeitsausschluß läßt man ein Gemisch von 5 g **3i**, 5 ml Acetanhydrid und 1 ml Pyridin 15 h bei Raumtemp. stehen, verdünnt mit Wasser und saugt ab. Aus Benzol 5.9 g (97%) farblose Kristalle, Schmp. 165°C (Zers.) (Lit.⁴) 151°C, Zers.). — IR (KBr): 1730 cm^{-1} (OCO).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (264.3) Ber. C 63.63 H 6.10 Gef. C 63.64 H 6.10

5-Acetoxy-2,2-dimethyl-6-chromancarbonylchlorid (3p): Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit erhitzt man ein Gemisch von 5.28 g Säure **3o**, 1 ml DMF, 3.9 g SOCl_2 und 7.5 ml Benzol 4 h unter Rückfluß, destilliert überschüss. SOCl_2 und Benzol i. Vak. ab und setzt die gelbe zähflüssige Substanz ohne weitere Reinigung um.

5-Hydroxy-2,2-dimethyl-2H-chromen-6-carbonsäure-methylester (4a): Man erhitzt 23 g **3n**, 23 g 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon und 100 ml absol. Benzol 60 h (!) unter Rückfluß, filtriert das erkalte Gemisch ab, engt ein und reinigt den Rückstand über eine Al_2O_3 -Säule mit Chloroform als Laufmittel. Aus wenig Methanol 12.3 g (53%) gelbe Nadeln, Schmp. 74–75°C (Lit.⁶) Öll. — IR (KBr): 1670 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (234.2) Ber. C 66.65 H 6.02 Gef. C 66.58 H 5.94

5-Hydroxy-2,2-dimethyl-2H-chromen-6-carbonsäure (β -Tubasäure) (4b): Man erhitzt 11.7 g Ester **4a**, 11.3 g KOH, 14 ml Wasser und 58 ml Methanol 3 h unter Rückfluß, destilliert das Methanol i. Vak. ab, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser und säuert mit konz. Salzsäure an. Man äthert mehrmals aus, wäscht die vereinigten Extrakte neutral und trocknet über MgSO_4 . Aus Benzol 10 g (91%) farblose Kristalle, Schmp. 158–159°C (Lit.: 163°C⁸); 159–160°C⁶; 163–164°C⁵). FeCl_3 -Reaktion: blau. — IR (KBr): 1645 cm^{-1} (CO_2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (220.2) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef. C 65.41 H 5.56

5-Acetoxy-2,2-dimethyl-2H-chromen-6-carbonsäure (4c): Darstellung analog **3o** aus 8.8 g **4b**, 10.2 ml Acetanhydrid und 1 ml Pyridin. Aus Benzol 7.0 g (67%) farblose Kristalle, Schmp. 137.5–142°C. — IR (KBr): 1765 cm⁻¹ (OCO).

C₁₄H₁₄O₅ (262.3) Ber. C 64.12 H 5.38 Gef. C 63.67 H 5.36

5-Acetoxy-2,2-dimethyl-2H-chromen-6-carbonylchlorid (4d): Darstellung wie bei **3p** aus 4.7 g **4c**, 2.6 g SOCl₂ und 2 Tropfen DMF. Das erhaltene Produkt wurde ohne Reinigung weiterverarbeitet.

1,2-Dibenzoyloxy-3-(2,5-dimethoxy-3,4-methylendioxyphenyl)propan (5a): Unter Rühren versetzt man eine Suspension von 26 g Silberbenzoat in 230 ml absol. Benzol zunächst mit 14.2 g Jod und anschließend mit 12.3 g 1-Allyl-2,5-dimethoxy-3,4-methylendioxybenzol¹¹⁾, läßt 12 h unter Lichtausschluß bei Raumtemp. stehen und erhitzt 10 h unter Rückfluß. Man saugt kalt ab, wäscht das Filtrat mit NaHCO₃-Lösung und mit Wasser neutral und erhält aus Methanol 25.4 g (98%) farblose Nadeln vom Schmp. 79–80°C. — IR (KBr): 1727 cm⁻¹ (OCO).

C₂₆H₂₄O₈ (464.5) Ber. C 67.23 H 5.21 Gef. C 67.27 H 5.14

3-(2,5-Dimethoxy-3,4-methylendioxyphenyl)-1,2-propandiol (5b): Man erhitzt eine Lösung von 20.4 g NaOH in 350 ml 70proz. Äthanol mit 64.5 g **5a** 4 h unter Rückfluß, destilliert den größten Teil des Alkohols ab und gibt 500 ml Wasser zu. Nach 15stdg. kontinuierlicher Extraktion mit Chloroform kristallisiert man den Destillations-Rückstand aus Benzol um. 35 g (98%) farblose Blättchen, Schmp. 120–121°C (Lit.¹⁵⁾ 122°C). — IR (KBr): 3300 cm⁻¹ (OH).

(2,5-Dimethoxy-3,4-methylendioxyphenyl)acetaldehyd (5c): Zu einer intensiv gerührten Suspension von 12.5 g **5b** in 200 ml absol. Benzol rührt man bei 50°C (Badtemp.) 22.15 g Bleitetraacetat, setzt das Rühren 6 h bei 30–40°C und 12 h bei Raumtemp. fort, filtriert ab, wäscht das Filtrat mit Wasser und trocknet über MgSO₄. Aus Benzin (Sdp. 40–80°C) 8.0 g (71%) farblose Nadeln, Schmp. 57–58°C, Sdp. 121°C/0.1 Torr. — IR (KBr): 1710 cm⁻¹ (CO).

C₁₁H₁₂O₅ (224.2) Ber. C 58.92 H 5.4 Gef. C 59.18 H 5.59

Semicarbazon 5d: Aus Dioxan farblose Nadeln, Schmp. 189–190°C.

C₁₂H₁₅N₃O₅ (281.2) Ber. C 51.24 H 5.38 N 14.94 Gef. C 51.10 H 5.39 N 15.21

Thiosemicarbazon 5e: Aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 158–159°C.

C₁₂H₁₅N₃O₄S (297.3) Ber. C 48.48 H 5.09 N 14.14 Gef. C 48.47 H 5.17 N 14.08

1-(2,5-Dimethoxy-3,4-methylendioxystryryl)pyrrolidin (5f): Die Lösung von 6.72 g Acetaldehyd **5c**, 2.6 g Pyrrolidin, 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure und 100 ml Toluol werden 3–4 h am Wasserabscheider erhitzt. Man wäscht 2 mal mit wenig Wasser und trocknet über MgSO₄. Nach Abdestillieren des Toluols erhält man das Enamin als braunes Öl, das ohne Reinigung weiter umgesetzt werden kann.

1,2-Dibenzoyloxy-3-(2,3-dimethoxy-4,5-methylendioxyphenyl)propan (6a): Darstellung analog **5a** aus 35.1 g 2,3-Dimethoxy-4,5-methylendioxy-1-allylbenzol¹¹⁾, 40.5 g Jod und 72.5 g Silberbenzoat. Das Rohdibenzoat wurde ohne Reinigung weiterverarbeitet.

3-(2,3-Dimethoxy-4,5-methylendioxyphenyl)-1,2-propandiol (6b): 69.7 g Rohprodukt **6a** und 22.8 g NaOH in 370 ml 66proz. Methanol behandelt man, wie bei **5b** beschrieben. 21.4 g (53%, bezogen auf Dill-Apiol) farblose Kristalle, Schmp. 73–74°C (Benzol); Sdp. 167–170°C/0.3 Torr. — IR (KBr): 3340 cm⁻¹ (OH).

C₁₂H₁₆O₆ (256.3) Ber. C 56.24 H 6.29 Gef. C 56.27 H 6.24

¹⁵⁾ G. Ciamiciani und P. Silber, Ber. Deut. Chem. Ges. **21**, 1623 (1888).

(2,3-Dimethoxy-4,5-methylenedioxyphenyl)acetaldehyd (**6c**): Darstellung, wie bei **5c** beschrieben, aus 5.12 g **6b** mit 8.86 g Bleitetraacetat in 100 ml Benzol. 3.0 g (67 %) farbloses Öl, Sdp. 123°C/0.5 Torr. — IR (KBr): 1720 cm⁻¹ (CHO).

C₁₁H₁₂O₅ (224.2) Ber. C 58.92 H 5.40 Gef. C 59.02 H 5.54

Semicarbazon **6d**: Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 189–190°C.

C₁₂H₁₅N₃O₅ (281.3) Ber. C 51.24 H 5.38 N 14.94 Gef. C 51.27 H 5.42 N 15.00

Thiosemicarbazon **6e**: Farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 171.5–172.5°C.

C₁₂H₁₅N₃O₄S (297.3) Ber. C 48.48 H 5.09 N 14.14 Gef. C 48.60 H 5.15 N 14.21

1-(2,3-Dimethoxy-4,5-methylenedioxystryryl)pyrrolidin (**6f**): Darstellung analog **5f** aus 4.48 g Acetaldehyd **6c** und 1.7 g Pyrrolidin in 100 ml Toluol mit 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure. Das erhaltene Rohenamin wurde ohne Reinigung weiterverarbeitet.

Ferrugon (**1a**): Unter Feuchtigkeitsausschluß, Eiskühlung und Rühren tropft man zur Lösung von 5.0 g **5f** und 2.2 g Triäthylamin in 25 ml absol. Methylenchlorid 5.0 g Säurechlorid **4d** in 10 ml Methylenchlorid, entfernt das Kühlbad und rührt 48 h bei Raumtemp. Anschließend destilliert man das Methylenchlorid i. Vak. ab, nimmt den Rückstand in absol. Benzol auf und filtriert ab. Nach Abdestillieren des Benzols i. Vak. versetzt man den sirupösen roten Rückstand mit 30 ml Pyridin, 6 ml Wasser und 3 ml Piperidin, erhitzt 3 h unter Rückfluß und zieht i. Vak. die Lösungsmittel ab. Den rotbraunen Rückstand nimmt man in Chloroform auf, wäscht mit 1 N HCl, 1proz. Natronlauge und mit Wasser. Nach Trocknen über K₂CO₃ reinigt man säulenchromatographisch an neutralem Al₂O₃ mit Chloroform als Fließmittel und kristallisiert das Rohprodukt aus Methanol um. 0.90 g (12 %, bezogen auf **5c**) farblose Nadeln, Schmp. 182–184°C (nach mehrmaligem Umkristallisieren) (Lit.³⁾ 167–169°C).

IR (KBr): 1625 (CO); 1590, 1562 (C_{Ar}—H); 1390, 1370 ((CH₃)₂C); 1270, 1035 (OCH₃); 952 (OCH₂O); 890 cm⁻¹ (Pyran). — IR (CHCl₃)³⁾: 1630; 1590, 1568; 1390, 1365; 1270, 1035; 950; 888 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃), i. TMS): δ = 6.02 ppm (s, 2H, OCH₂O); 3.90 (s, 3H, OCH₃), 3.87 (s, 3H, OCH₃); 1.50 (s, 6H, C(CH₃)₂) [Lit.³⁾: 6.03 (s); 3.88 (s), 3.85 (s); 1.50 (s)].

C₂₃H₂₀O₇ (408.4) Ber. C 67.64 H 4.94 Gef. C 67.57 H 5.0

Dihydroferrugon (**2a**): Darstellung analog **1a** aus 7.9 g **5f** mit 3.2 g Triäthylamin in 20 ml absol. Methylenchlorid durch Zugabe von 9 g **3p**, gelöst in 15 ml Methylenchlorid. 0.90 g (7 %, bezogen auf den Acetaldehyd **5c**) lange farblose Spieße, Schmp. 215–216°C (aus Methanol oder Benzol). — IR (KBr): 1645 (CO); 961 (OCH₃); 954 cm⁻¹ (OCH₂O).

C₂₃H₂₂O₇ (410.4) Ber. C 67.31 H 5.40 Gef. C 67.35 H 5.54

Pseudoferrugon (**1b**): Darstellung, wie bei **1a** beschrieben, aus 6.4 g Enamin **6f** mit 2.8 g Triäthylamin und 6.5 g **4d**. Aus Methanol 0.3 g (3 %, bezogen auf den Aldehyd **6c**), farblose Nadeln, Schmp. 159–160°C. — IR (KBr): 1636 (CO); 1057 (OCH₃); 940 cm⁻¹ (OCH₂O).

C₂₃H₂₀O₇ (408.4) Ber. C 67.64 H 4.94 Gef. C 67.71 H 5.01

Dihdropseudoferrugon (**2b**): Darstellung, wie bei **1a** beschrieben, aus 8.3 g Enamin **6f** mit 3.2 g Triäthylamin und 9.1 g **3p**. 1.0 g (8 %, bez. auf den Aldehyd **6c**) farblose Nadelchen, Schmp. 171–172°C (aus Methanol). — IR (KBr): 1635 (CO); 1052 (OCH₃); 920 cm⁻¹ (OCH₂O).

C₂₃H₂₂O₇ (410.4) Ber. C 67.31 H 5.40 Gef. C 67.25 H 5.31