

### 34. Synthese und Reaktionsverhalten 2'-substituierter Isoflavone

von Manfred Süsse<sup>1)</sup>, Siegfried Johné<sup>1)</sup> und Manfred Hesse\*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Klaus Schreiber zum 65. Geburtstag gewidmet

(14.1.92)

---

#### Synthesis and Behaviour of Isoflavones Substituted in 2'-Position

The protected chalcones **6–8** prepared from acetophenone and benzaldehydes rearranged to the dimethoxypropanone derivatives **9–11** in the presence of trimethyl orthoformate by  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . These compounds could be cyclized to the isoflavones **12–14** in high yields (*Scheme 2*). The conversion of these isoflavones to the corresponding isoflavanes (model compounds of the phytoalexin glabridin; see *Scheme 1*) was the main goal of this work. Hydrogenation of **13** and **14** gave the isoflavanes **15** and **16**, respectively, and their deprotection the racemic natural product 4'-*O*-demethylvestitol (**17**). Reduction of **13** and **14** yielded different compounds depending on the reducing agent (*Scheme 3*). The saturated alcohols **20–23** could be obtained with  $\text{NaBH}_4$  or  $\text{LiBH}_4$ . They were transferred into the racemic 9-*O*-demethylmedicarpin (**24**) and haginin D (**25**) under acidic conditions. The ketones **26–28** (*Scheme 4*) were obtained in high yields by reduction of **12–14** with DIBALH. Deprotection of **26** yielded the racemic 2,3-dihydrodaidzein (**29**). Compounds **13** and **27** as well as **20** and **22** showed different behaviour under reduction conditions with Li in liquid ammonia. An efficient method for the introduction of the  $\text{MeOCH}_2\text{O}$  and the  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$  protecting groups into hydroxylated benzaldehydes and acetophenones (*Scheme 5*) is described. The appropriate experimental conditions depend on the regioselectivity and on the number of the protected groups. The protected aldehydes, especially those with a protected *ortho* OH group, show an extraordinary ionization behaviour in chemical-ionization mass spectrometry (isobutane; *Scheme 6*).

---

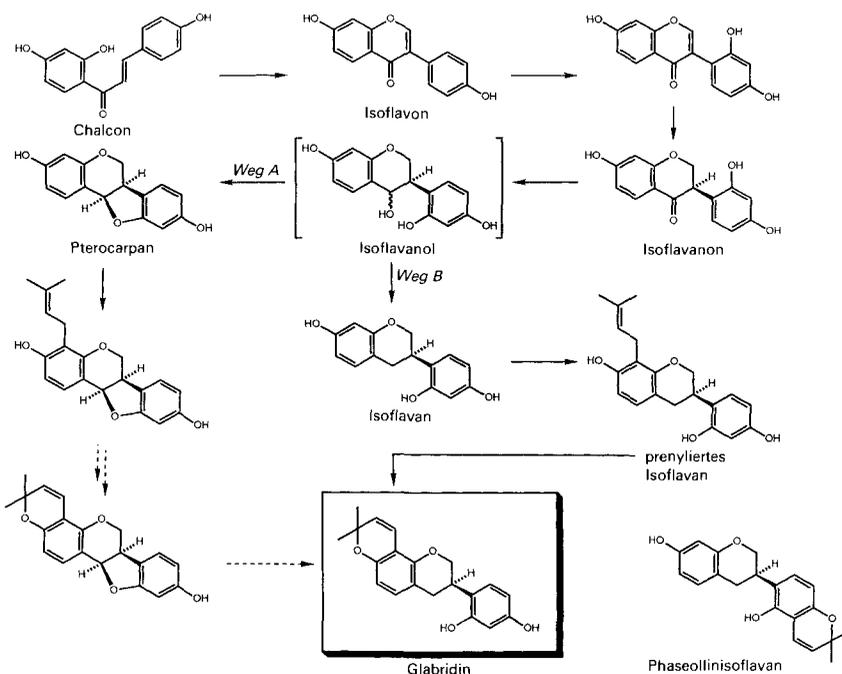
**Einleitung.** – Bei biochemischen Untersuchungen an der Ganzpflanze und an Zellkulturen von *Ornithopus sativus* BROT. wurde kürzlich das Phytoalexin Glabridin [1] gefunden. Wir haben die Absicht, die Biosynthese dieser Verbindung abzuklären. Eine Kurzfassung des wahrscheinlichen Biosyntheseweges findet sich im *Schema 1*. Nachdem bereits die ersten enzymatischen Schritte bis zur Chalconsynthese nachgewiesen wurden [1], war es notwendig, für die Abklärung des weiteren Verlaufes der Biosynthese (2'-Hydroxylase, Reduktase, Prenylase, Cyclase) insbesondere über *Weg A* oder *B* einige postulierte Vorläufer herzustellen und diese als Substrate für geplante Enzymversuche einzusetzen.

Die chemische Synthese von hydroxylierten Isoflavanen aus entsprechenden Isoflavonen erfolgte bisher unter Verwendung der Benzyl-Schutzgruppe [2], die hydrogenolytisch abspaltbar ist. Im Falle der Verbindungen vom Typ Phaseollinisoflavan oder Glabridin, die noch eine zusätzliche hydrierbare Doppelbindung aufweisen, versagt die Benzyl-Schutzgruppen-Technik. Es musste demzufolge eine andere geeignete Reaktionssequenz angewendet werden. Ferner sollten diese Synthesen auch zur Isotopenmarkierung vermeintlicher Vorläufer geeignet sein.

---

<sup>1)</sup> Gegenwärtige Adresse: Institut für Biochemie der Pflanzen, Weinberg 3, D-4050 Halle/Saale.

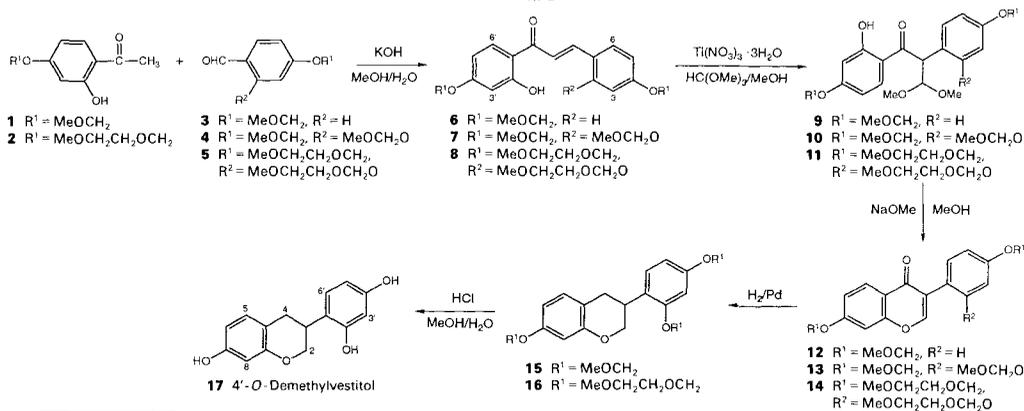
Schema 1. Möglicher Biogenesweg von Glabridin



Die Methoxymethyl( $\text{MeOCH}_2$ )- und die (2-Methoxyethoxy)methyl( $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ )-Schutzgruppe erschienen uns für diese Zwecke am geeignetsten [3].

**Ergebnisse und Diskussion.** – Geschützte Acetophenone und Benzaldehyde lassen sich unter verschiedenen basischen Bedingungen [3] zu Chalconen<sup>2)</sup> kondensieren. Die im *Exper. Teil* aufgeführten Reaktionsbedingungen für die Synthese der Chalone **6–8** aus den Acetophenonen **1** und **2** und den Benzaldehyden **3–5** ergaben Ausbeuten von 71–86% (Schema 2).

Schema 2



<sup>2)</sup> Systematische Nomenklatur aller Verbindungen im *Exper. Teil*.

Chalcone lassen sich in Gegenwart von Thallium(III)nitrat oxidativ in  $\beta$ -Ketoaldehyde umwandeln [5], in Gegenwart von MeOH entstehen die korrespondierenden  $\beta$ -Keto-dimethylacetale, wobei diese oft direkt in die entsprechenden Isoflavone mit wechselnden Ausbeuten übergehen [4] [6] [7]. Die Reaktion der Chalcone **6–8** mit  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in MeOH oder in  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  zu **9–11** lief nur unvollständig ab (*Schema 2*). Ausserdem zersetzten sich **9–11** in der Reaktionsmischung schon bei 20° nach 2–3 h; wahrscheinlich wird durch  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  die Solvolyse der Schutzgruppen gefördert. In einem Gemisch aus Orthoameisensäure-trimethylester und abs. MeOH hingegen verlief die Umlagerung mit  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wesentlich schneller und selektiver. Dies ist vermutlich auf die Entfernung letzter Feuchtigkeitsspuren (z. B. Kristallwasser) durch den Orthoester und dessen wesentlich besseres Lösungsvermögen zurückzuführen. Das Lösungsmittel  $\text{HC}(\text{OMe})_3$  wurde auch erfolgreich bei Chalconen eingesetzt, die einen Chromen-Ring enthalten und bisher nicht zugänglich waren; darüber wird später berichtet. Die  $\beta$ -Keto-dimethylacetale **9–11** cyclisierten sich in Lösung bei 20° nach NaOMe-Zugabe relativ rasch zu den Isoflavonen **12–14**. Bei schonendem und schnellem Aufarbeiten liess sich **10** isolieren und mittels MS charakterisieren. Die säureempfindlichen Cyclisierungsprodukte **12–14** (Schutzgruppen) wurden aus der basischen Reaktionslösung durch Extraktion gewonnen. Die Ausbeuten von 67–88% bzgl. **6–8**, d. h. für die Umlagerung und Cyclisierung, sind ungewöhnlich hoch.

Zur Synthese biogenetisch angenommener Vorläufer (s. oben) boten sich verschiedene Reduktionsmethoden im zentralen Ring der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone **12–14** an. Die katalytische Hydrierung (*Schema 2*) von **13** und **14** in Gegenwart von Pd in neutraler Lösung (Aceton) ergab **15** bzw. **16**.

In schwach saurem Milieu ist der Pd-Katalysator aktiver [8]. Je nach Vorbehandlung können an dessen Oberfläche noch Säurespuren haften. Bei den vorliegenden Umsetzungen in Aceton muss dies der Fall gewesen sein, denn das Hydrierungsprodukt **15** reagierte teilweise zu unlöslichen hochmolekularen Produkten weiter, was die Abtrennung von extrahierbarem **15** von der Katalysator-Oberfläche erheblich erschwerte. Auf Säurespuren im Katalysator wies auch die bessere Ausbeute von **16** (92%) als von **15** (63%); grössere Säurestabilität der  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ - als der  $\text{MeOCH}_2$ -Schutzgruppe hin. In basischem Milieu (z. B. in Gegenwart von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) fiel hingegen die Aktivität des Katalysators stark ab, und es erfolgte nur die Hydrierung der C,C-Doppelbindung unter Bildung von Verbindungen des Typs **27** (s. unten). Bei der katalytischen Hydrierung von **13** bzw. **14** wurden die Verbindungen **20–23** (s. unten) nicht gebildet.

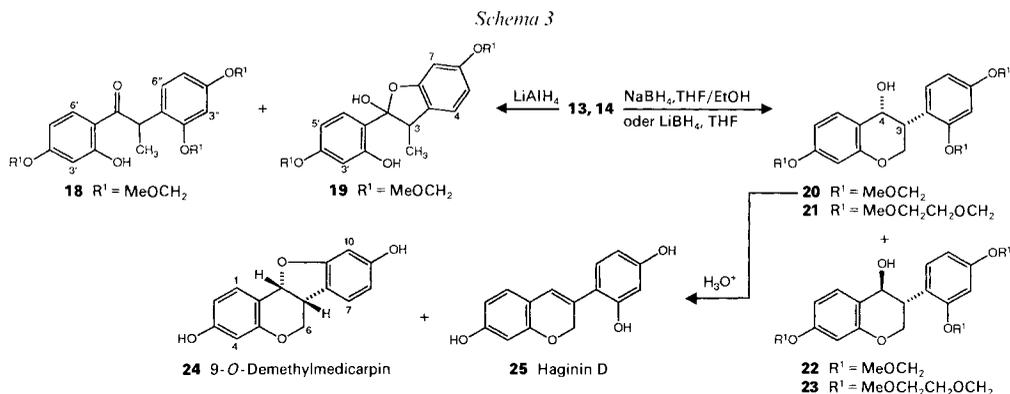
Die Abspaltung der Schutzgruppen des Isoflavans **15** mittels HCl in MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  ergab 2',4',7-Trihydroxyisoflavan (= 4'-O-Demethylvestitol **17**) in 83% Ausbeute. Erhitze man **15** in 50–70% AcOH/ $\text{H}_2\text{O}$ , so erfolgte Zersetzung unter Bildung eines nicht-schmelzenden, unlöslichen Produktes. Das 4'-O-Demethylvestitol (**17**) ist ein Naturprodukt (vgl. auch Übersicht [9]) und wurde in racemischer Form aus den Pflanzen *Anthyllis vulneraria* und fünf *Tetragonolobus*-Species [10], *Erythrina sandwicensis* [11], *Lablab niger* [12], *Lotus hispidus* [13], *Lotus angustissimus* [14] und mit (3*R*)-Konfiguration aus *Phaseolus vulgaris* [15] isoliert.

Carbonyl-Gruppen in benzyli-scher Stellung lassen sich unter verschiedenen Bedingungen direkt zur  $\text{CH}_2$ -Gruppe reduzieren [16]. Wurden **13** oder **14** jedoch derartigen Bedingungen ( $\text{LiAlH}_4$ , THF, Siedehitze) ausgesetzt, so resultierte jeweils ein Gemisch der reduzierten und ring-geöffneten Verbindungen **18** und **19** sowie ein Gemisch weiterer Verbindungen, in dem Wasserabspaltungsprodukte aus **19** dominant waren (*Schema 3*). Das Hemiacetal **19** entsteht durch intramolekulare Cyclisierung aus **18**, nach Entfernen der

Schutzgruppe an *O*-C(2). Die Öffnung des Pyran-Ringes in **13** oder **14** lässt sich durch eine *retro*-Michael-Reaktion unter Bildung eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons und eines Phenolates erklären. Bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  tritt 1,4-Addition von  $\text{H}_2$  ein, und nicht die Reduktion des vinylogenen Carboxylates.

Verbindung **18** wurde auch als einziges Produkt beobachtet, wenn entweder das Isoflavon **13** oder dessen Dihydro-Derivat, das Isoflavanon **27** (s. unten), mit Li in flüssigem  $\text{NH}_3$  behandelt wurde (Schema 4). Demgegenüber gelang die reduktive Entfernung der OH-Gruppe an C(4) der epimeren Isoflavanolen **20** und **22** unter Bildung von **15** in nur 8 bzw. 42% Ausbeute.

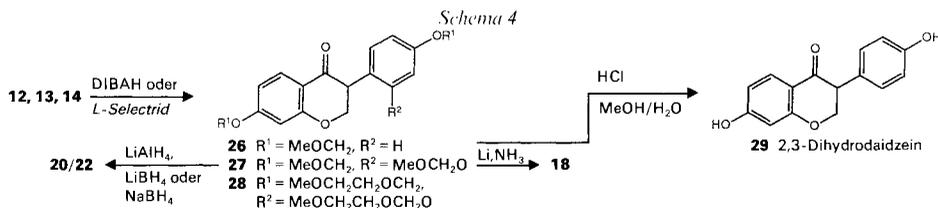
Die Umsetzung von **13** und **14** mit  $\text{NaBH}_4$  oder  $\text{LiBH}_4$  erfolgte hingegen unter vollständiger Reduktion der Enon-Funktion zu den gesättigten diastereoisomeren Alkoholen **20/22** (2:1 ( $\text{NaBH}_4$ ), 4:3 ( $\text{LiBH}_4$ )) bzw. **21/23** (Schema 3). Unter der Annahme



einer cyclohexenähnlichen Konformation des zentralen Ringes lässt sich für die Substituenten an C(3) und C(4) aus den Kopplungskonstanten des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums für **20** und **21** *cis*-Konfiguration und für **22** und **23** *trans*-Konfiguration herleiten.

Die Abspaltung der Schutzgruppen in **20–23** (Schema 3) ergab je nach Ausgangsmaterial und Reaktionsbedingungen unterschiedliche Mengen am racemischen Pterocarpan [8] [17–19] 9-*O*-Demethylmedicarpin (**24**) und an Haginin D (**25**). Das 9-*O*-Demethylmedicarpin (**24**) wurde in Pflanzen in racemischer Form aus *Erythrina sandwicensis* [11], *Erythrina cristagalli* [20], *Mellotus alba* [18], *Pachyrrhizus erosus* [21], *Phaseolus vulgaris* (gestress mit  $\text{CuCl}_2$ ) [19] und das (6*aR*,11*aR*)-Enantiomere aus *Phaseolus vulgaris* [15] isoliert. Die Daten von Haginin D (**25**) stimmten mit den publizierten [22] überein. Bei der Abspaltung der Schutzgruppen von **20–23** mit starken Säuren, z. B.  $\text{HCl}$ , wurde auch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung zur  $\Delta^3$ -Doppelbindung ( $\rightarrow$  **25**) gefördert. Mit schwächeren Säuren bildete sich zwar bevorzugt **24**, jedoch war die Abspaltung der Schutzgruppen unvollständig.

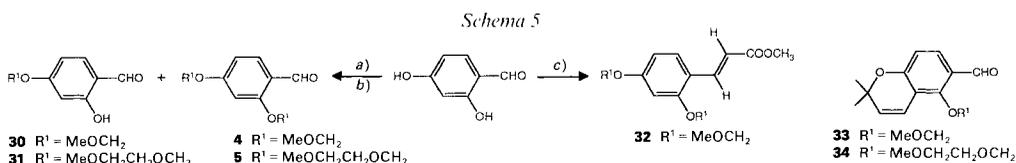
Die Enone **12–14** liessen sich selektiv mit *L*-Selectrid oder mit DIBAH (Ausbeuten 81–93%) zu den gesättigten Ketonen **26–28** reduzieren (Schema 4). Wurde bei der Reduktion von **13** mit DIBAH mit MeOH gequencht [23], so entstand neben **27** in geringer Menge (4%) ( $\pm$ )-3-[2,4-Bis(methoxymethoxy)phenyl]-4-methoxy-7-(methoxymethoxy)-4*H*-1-benzopyran. Die Abspaltung der Schutzgruppen von **26** lieferte das



racemische native [24] 2,3-Dihydrodaidzein (**29**). Verbindung **27** ergab bei der Reduktion mit Metall-hydriden (Schema 4), auch mit  $\text{LiAlH}_4$  in der Siedehitze, ausschliesslich die gesättigten Alkohole **20** und **22** (jeweils unterschiedliche Mengenverhältnisse).

Ausser durch katalytische Hydrierung der Isoflavone **13, 14** und der Reduktion der Isoflavanole **20–23** mit Li in flüssigem  $\text{NH}_3$  liessen sich die Isoflavan-Derivate **15** und **16** durch keine andere reduktive Methode aus den Verbindungen **13, 14, 20–23, 27** und **28** gewinnen. Auch gelang es nicht, die 4-ständige OH-Gruppe in den Isoflavanolen **20–23** mit anderen Reagentien zu reduzieren. Unter milden Bedingungen trat z. B. mit  $\text{TosCl}$  oder  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  keine Reaktion zu den entsprechenden Derivaten ein, und bei erhöhter Temperatur erfolgte  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung oder Zersetzung. Durch Reduktion mit Li in flüss.  $\text{NH}_3$  (vgl. [25]) entstand aus **13** und **27** ausschliesslich das Ringöffnungsprodukt **18**.

Die Einführung der  $\text{MeOCH}_2$ - bzw.  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ -Schutzgruppen von **1–5** (Schema 2) und **30–34** (Schema 5) gelang bezüglich Ausbeute, Einheitlichkeit und Reproduzierbarkeit unter den in der Literatur angegebenen Bedingungen nur unbefriedigend. (Chloromethyl)methylether ( $\text{MeOCH}_2\text{Cl}$ ) wird seiner hohen Kanzerogenität wegen nicht mehr kommerziell angeboten. Allerdings zeigten Untersuchungen [26], dass der als Begleitsubstanz häufig vorhandene Bis(chloromethyl)ether wesentlich toxischer als  $\text{MeOCH}_2\text{Cl}$  selbst ist. Amato *et al.* [26] beschrieben die Herstellung von  $\text{MeOCH}_2\text{Cl}$  aus Acetylchlorid, Formaldehyd-dimethylacetal und einer katalytischen Menge  $\text{MeOH}$ . Das so erhaltene Reagens ist eine ca. 6M Lösung von  $\text{MeOCH}_2\text{Cl}$  in  $\text{AcOMe}$ , das frei von Bis(chloromethyl)ether ist und nur Spuren an  $\text{MeOH}$  und Acetylchlorid enthält. Diese Lösung von  $\text{MeOCH}_2\text{Cl}$  kann direkt für die Einführung der  $\text{MeOCH}_2$ -Schutzgruppe verwendet werden. Auf diese Weise liessen sich unter differenzierten Bedingungen  $\text{MeOCH}_2$ - und  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ -Schutzgruppen bequem, regioselektiv und in hohen Ausbeuten einführen (Schema 2 und 5, Tab.). Zum Schutz nur einer OH-Gruppe genügte



a)  $\text{MeOCH}_2\text{Cl}$  oder  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Aceton}$  (Methode A). b)  $\text{MeOCH}_2\text{Cl}$  oder  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$  und  $\text{NaH}/\text{DMF}$  (Methode B). c)  $\text{MeOCH}_2\text{Cl}$  in  $\text{AcOMe}/\text{NaH}/\text{DMF}$ , 60–70°.

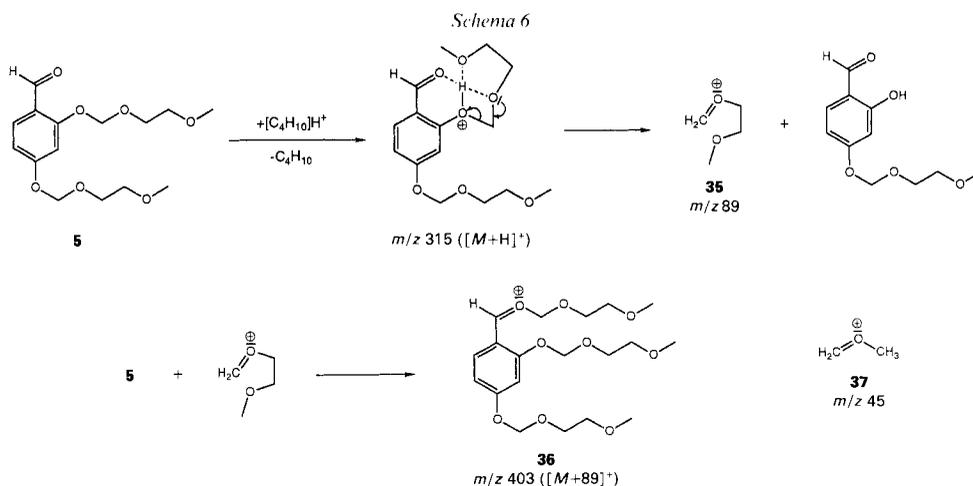
Tabelle. Herstellung der geschützten Acetophenone **1** und **2** und der Benzaldehyde **3–5, 30, 31, 33** und **34**

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>33</b>	<b>34</b>
Ausbeute in [%] (Methode)	70–75 (A)	65–70 (A) 80–85 (B)	79 (A)	20–30 (A) 85–90 (B)	30 (A) 72 (B)	60–65 (A) 76 (B)	61 (A)	86 (A) 93 (B)	92 (A)

oft schon eine schwächere Base, z. B.  $K_2CO_3$ . *Ortho*- und *para*-dihydroxy-substituiertes Acetophenon oder Benzaldehyd wurde unter diesen Bedingungen regioselektiv in *para*-Stellung geschützt ( $\rightarrow$  **1**, **2**, **30**, **31**). Nur in Gegenwart einer wesentlich stärkeren Base reagierten jeweils beide OH-Gruppen. So gelangte man durch Verwendung von NaH und einem Überschuss an  $MeOCH_2Cl$  oder  $MeOCH_2CH_2OCH_2Cl$  ausschliesslich zu **4** bzw. **5**. Wurden bei der Herstellung von **4** mehr als 2,2 equiv. verwendet, so fand bei erhöhter Temperatur zwischen **4** und dem im Reagens vorhandenen AcOMe eine *Knoevenagel*-Kondensation statt, unter ausschliesslicher Bildung des noch nicht beschriebenen (*E*)-2,4-Bis(methoxymethoxy)zimtsäure-methylesters (**32**; 85%).

Verbindung **1** wurde bereits früher durch Reaktion von 2,4-Dihydroxyacetophenon meist mit  $MeOCH_2Cl$  in Gegenwart von  $K_2CO_3$  [27] oder einem Amin [28] in unterschiedlichen Ausbeuten erhalten. Auch  $^{14}C$ -markiertes **1** ( $^{14}CH_3CO$ -Gruppe) wurde beschrieben [29]. Auf ähnliche Weise wurden die Verbindungen **33** [7], **2** und **4** [30] (ohne Ausbeute-Angaben) oder **30** aus dem Formaldehyd-dimethylacetal in Gegenwart eines sauren Ionenaustauschers [31] erhalten. Jeweils nur erwähnt bzw. eingesetzt wurden **30** in [32] und **2** in [33].

Ein aussergewöhnliches Verhalten zeigten die Benzaldehyde **4**, **5**, **33** und **34** in den CI-Massenspektren (Isobutan). Mit Ausnahme von Verbindung **5** wird in allen Fällen wie erwartet das  $[M + H]^+$ -Signal registriert. Der massenmässig höchste Pik im CI-Spektrum von **5** findet sich bei  $m/z$  403 ( $[M + 89]^+$ ). Erstaunlich ist, dass durch chemische Ionisation mit Isobutan bei den Verbindungen **4** und **33** als Pik der höchsten Masse  $[M + 45]^+$  und bei **34** wie bei **5** auch  $[M + 89]^+$  auftreten. Gemeinsames Strukturmerkmal von **4**, **5**, **33** und **34** ist die 2-Alkoxybenzaldehyd-Einheit, wobei 2- $MeOCH_2O$ -Substitution zum  $[M + 45]^+$ -Pik und 2- $MeOCH_2CH_2OCH_2O$ -Substitution zum  $[M + 89]^+$ -Pik führt. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist in *Schema 6* am Beispiel von **5** gegeben. Das



zunächst entstehende  $[M + H]^+$ -Ion reagiert unter Abspaltung der *ortho*-ständigen Schutzgruppe. Interessant ist, dass diese Gasphasenreaktion gleich verläuft wie die säurekatalysierte Hydrolyse, unterschiedlich sind hingegen die Folgereaktionen. Bei der Hydrolyse wird das Kation **35**  $H_2O$  anlagern, während es beim Übergang in die Gasphase

von einem nukleophilen O-Atom (z. B. dem Aldehyd-O-Atom) angegriffen wird und zum  $[M + 89]^+$ -Signal **36** Anlass gibt. Aufgrund der Struktur von **35** (aus **5**) mit einer gegenüber **37** (aus **4**) zusätzlichen O/C<sup>+</sup>-Wechselwirkung ist die Bildung von **35** gegenüber derjenigen von **37** erleichtert, was die Intensität des  $[M + 89]^+$ -Ions (30% bei **5**) gegenüber dem  $[M + 45]^+$ -Ion (6% bei **4**) deutlich erhöht. Diese Erklärungen werden durch CI-Spektren (aufgenommen bei 40–105°) von **4/5**-Gemischen (1:1) unterstützt: Ausser den Paks der beiden Reinkomponenten treten neu  $m/z$  315 ( $[M(\mathbf{4}) + 89]^+$ ) und  $m/z$  359 ( $[M(\mathbf{5}) + 45]^+$ ) auf, wobei bei höherer Temperatur beide noch stärker werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Reduktionen von in 2'-Stellung alkoxylierten Isoflavonen je nach Reagens anders verlaufen und sehr verschiedene Reaktionsprodukte liefern. Es lassen sich damit Isoflavanone, Isoflavanole und Isoflavane mit sonst schwer zugänglichem Substitutionsmuster aus Isoflavonen gewinnen, was dem Wunsch der Synthese der biogenetischen Vorläufer entspricht.

Für die Aufnahmen der Massenspektren danken wir Herrn N. Bild und Frau Dr. A. Lorenzi-Riatsch, für die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren den Herren M. Vöhler und O. Zerbe und für die IR-Spektren Herrn H. Frohofer sehr herzlich. Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

#### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Falls nicht anders angegeben, gelten: Et<sub>2</sub>O- und AcOEt-Extrakte wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Lsgm. für die Chromatographie wurden destilliert. DC: Alufolien Kieselgel 60 F 254 (Merck; Schichtdicke 0,2 mm); Laufmittel A = Hexan/AcOEt 1:1, B = Hexan/AcOEt/MeOH 10:10:1, C = CHCl<sub>3</sub>/MeOH 97:3, D = CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9:1; Detektion unter UV (254 und 354 nm) und mit Sprühreagens (Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und H<sub>3</sub>[P(Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>] in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; anschliessend erwärmen). Säulenchromatographie (SC) an Kieselgel 60 (Merck 0,040–0,063 mm). Schmp.: Mettler FP-5/FP-52. IR-Spektren: Perkin-Elmer 781; in CHCl<sub>3</sub>; Angaben in cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker AC-300 bei 300 MHz in CDCl<sub>3</sub>; J in Hz, δ in ppm. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian XL-200 bei 50,4 MHz, Multiplizitäten aus DEPT-Experimenten. MS: Finnigan MAT 90, in  $m/z$  EI = Elektronenstoss-Ionisation, CI = Chemische Ionisation, Reaktant-Gas = Isobutan.

1. *Chalcone 6–8.* Zu einer Lsg. von 10 mmol Aldehyd **3**, **4** oder **5** und 11 mmol Acetophenon **1** oder **2** in 30–40 ml MeOH wurden 10 ml 50% KOH-Lsg. gegeben und unter Rückfluss 6–12 h gerührt. Es wurde mit 50 ml H<sub>2</sub>O verdünnt und 5mal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die Extrakte wurden mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an 150 g Kieselgel chromatographiert: 2,44 g (71%) **6**, 3,47 g (86%) **7** bzw. 4,56 g (85%) **8**.

1-[2-Hydroxy-4-(methoxymethoxy)phenyl]-3-[4-(methoxymethoxy)phenyl]prop-2-en-1-on (**6**). R<sub>f</sub> 0,53 (A), 0,78 (C). SC (100 g Kieselgel 60, Hexan/AcOEt 5:1→4:1). Schmp. 68–71°. IR: 1635, 1605, 1580, 1570, 1510, 1280, 1235, 1175, 1165, 1140, 1080, 1000. IR (KBr): 1645, 1600, 1580 (sh), 1565, 1510, 1235, 1170, 1160, 1145, 1080, 1000. <sup>1</sup>H-NMR: 13,37 (s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, 1 OH); 7,87 (d, J = 15,4, CH=CHCO); 7,85 (d, J = 8,9, H-C(6'')); 7,61 (d, J = 8,7, H-C(2''), H-C(6'')); 7,48 (d, J = 15,4, CH=CHCO); 7,09 (d, J = 8,7, H-C(3''), H-C(5'')); 6,65 (d, J = 2,5, H-C(3'')); 6,59 (dd, J = 8,9, 2,5, H-C(5'')); 5,23 (s, 2 OCH<sub>2</sub>O); 3,50, 3,49 (2s, 2 MeO). <sup>13</sup>C-NMR: 191,90 (s, C=O); 166,06 (s, C(4'')); 163,42 (s, C(4'')); 159,31 (s, C(2'')); 144,19 (d, CH=CHCO); 131,14 (d, C(6'')); 130,17 (d, C(2''), C(6'')); 128,40 (s, C(1'')); 118,15 (d, CH=CHCO); 116,46 (d, C(3''), C(5'')); 114,91 (s, C(1'')); 108,03 (d, C(5'')); 103,86 (d, C(3'')); 94,10, 93,93 (2t, 2 OCH<sub>2</sub>O); 56,27, 56,08 (2q, 2 MeO). EI-MS: 345 (33), 344 (86, M<sup>+</sup>), 343 (32), 314 (8), 313 (9), 299 (19), 269 (7), 238 (18), 207 (32), 198 (16), 181 (30), 164 (33), 163 (30), 161 (40), 152 (8), 151 (100), 147 (84), 134 (53), 121 (37).

3-[2,4-Bis(methoxymethoxy)phenyl]-1-[2-hydroxy-4-(methoxymethoxy)phenyl]prop-2-en-1-on (**7**). R<sub>f</sub> 0,43 (A). SC (Hexan/AcOEt 5:1→2:1). IR: 1630, 1600, 1575, 1500, 1355, 1255, 1150, 1075, 995 (br.). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz): 13,40 (s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, 1 OH); 8,20 (d, J = 15,6, CH=CHCO); 7,84 (d, J = 8,8, H-C(6'')); 7,60 (d, J = 8,6, H-C(6'')); 7,58 (d, J = 15,6, CH=CHCO); 6,86 (d, J = 2,3, H-C(3'')); 6,76 (dd, J = 8,7, 2,3, H-C(5'')); 6,63 (d, J = 2,3, H-C(3'')); 6,59 (dd, J = 8,8, 2,3, H-C(5'')); 5,29, 5,23, 5,21 (3s, 3 OCH<sub>2</sub>O); 3,53, 3,50, 3,49 (3s, 3 MeO). EI-MS: 405 (11), 404 (39, M<sup>+</sup>), 360 (9), 359 (33), 344 (9), 343 (40), 342 (100), 326 (8), 297 (9), 225 (10), 207 (11), 198 (8), 181 (73), 167 (14), 166 (17), 151 (28).

3-{2,4-Bis[(2-methoxyethoxy)methoxy]phenyl}-1-[2-hydroxy-4-[(2-methoxyethoxy)methoxy]phenyl]prop-2-en-1-on (**8**).  $R_f$  0,25 (*B*). SC (Hexan/AcOEt/MeOH 35:10:1→20:10:1). IR: 1630, 1610, 1575, 1505, 1360, 1255, 1180, 1160, 1100, 1080, 1000 (br.).  $^1\text{H-NMR}$ : 13,46 (*s*, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar, 1 OH); 8,19 (*d*,  $J = 15,6$ ,  $\text{CH}=\text{CHCO}$ ); 7,84 (*d*,  $J = 9,0$ ,  $\text{H-C}(6'')$ ); 7,61 (*d*,  $J = 8,7$ ,  $\text{H-C}(6'')$ ); 7,58 (*d*,  $J = 15,6$ ,  $\text{CH}=\text{CHCO}$ ); 6,90 (*d*,  $J = 2,3$ ,  $\text{H-C}(3'')$ ); 6,79 (*dd*,  $J = 8,7$ , 2,3,  $\text{H-C}(5'')$ ); 6,65 (*d*,  $J = 2,4$ ,  $\text{H-C}(3'')$ ); 6,60 (*dd*,  $J = 8,9$ , 2,4,  $\text{H-C}(5'')$ ); 5,38, 5,33, 5,31 (3*s*, 3  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 3,89–3,80 (*m*, 3  $\text{MeOCH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ); 3,60–3,55 (*m*, 3  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,39 (*s*, 3 MeO). CI-MS: 538 (10), 537 (29,  $[\text{M} + 1]^+$ ), 461 (11), 315 (30), 302 (24), 239 (17), 228 (11), 227 (77), 225 (32), 195 (18), 165 (19), 153 (14), 151 (20), 90 (22), 89 (100), 77 (17).

2. Isoflavone **12–14**. Zu einer Lsg. von 5 mmol **6**, **7** oder **8** in 50 ml MeOH und 50 ml  $\text{HC}(\text{OMe})_3$  wurden bei  $5-10^\circ$  unter Rühren 2,44 g (5,5 mmol)  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Nach 2 h Rühren bei  $20^\circ$  wurde im Eisbad abgekühlt und filtriert. Zum gekühlten Filtrat wurden 20 ml 2M NaOMe/MeOH getropft, 20 bis 30 min bei  $15-20^\circ$  gerührt und dann noch 5 min unter Rückfluss gekocht. Danach wurde sofort auf  $0^\circ$  abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wurde mit 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  5mal und mit AcOEt 1mal extrahiert, der vereinigte Extrakt mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand an 75 g Kieselgel chromatographiert: 1,27 g (74%) **12**, 1,35 g (67%) **13** bzw. 2,35 g (88%) **14**.

Bei der Umwandlung von **7** in **13** konnte das Umlagerungsprodukt ( $\pm$ )-2-[2,4-Bis(methoxymethoxy)phenyl]-1-[2-hydroxy-4-(methoxymethoxy)phenyl]-3,3-dimethoxypropan-1-on (**10**) isoliert werden.  $R_f$  0,38 (*A*). EI-MS: 466 (3,  $\text{M}^+$ ), 435 (6), 434 (18), 254 (10), 225 (6), 209 (18), 181 (41), 151 (30), 137 (13), 77 (6), 76 (21), 75 (98), 47 (35), 46 (11), 45 (100), 43 (15).

7-(Methoxymethoxy)-3-[4-(methoxymethoxy)phenyl]-4H-1-benzopyran-4-on (**12**).  $R_f$  0,45 (*A*). SC (150 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 3,5:1→2,5:1). Schmp.  $115-116^\circ$ . IR: 1640, 1625, 1610, 1570, 1510, 1445, 1375, 1245, 1195, 1180, 1155, 1105, 1080, 1050, 1000 (br.). IR (KBr): 1630, 1605, 1575, 1565, 1515, 1500, 1450, 1370, 1315, 1305, 1280, 1240, 1210, 1195, 1180, 1150, 1105, 1075, 1050, 1000 (br.).  $^1\text{H-NMR}$ : 8,23 (*d*,  $J = 9,5$ ,  $\text{H-C}(5)$ ); 7,94 (*s*,  $\text{H-C}(2)$ ); 7,50 (*d*,  $J = 8,8$ ,  $\text{H-C}(2)$ ),  $\text{H-C}(6')$ ); 7,14–7,07 (*m*,  $\text{H-C}(3')$ ,  $\text{H-C}(5')$ ,  $\text{H-C}(6)$ ,  $\text{H-C}(8)$ ); 5,29, 5,22 (2*s*, 2  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 3,52, 3,50 (2*s*, 2 MeO).  $^{13}\text{C-NMR}$ : 175,70 (*s*, C(4)); 161,36 (*s*, C(7)); 157,59, 157,17 (2*s*, C(8a), C(4')); 152,22 (*d*, C(2)); 130,07 (*d*, C(2'), C(6')); 127,77 (*d*, C(5)); 125,37, 124,74 (2*s*, C(1'), C(3)); 119,14 (*s*, C(4a)); 116,20 (*d*, C(3'), C(5')); 115,39 (*d*, C(6)); 103,02 (*d*, C(8)); 94,34 (*t*, 2  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 56,32, 55,91 (2*q*, 2 MeO). CI-MS: 343 (100,  $[\text{M} + 1]^+$ ), 313 (10).

3-[2,4-Bis(methoxymethoxy)phenyl]-7-(methoxymethoxy)-4H-1-benzopyran-4-on (**13**).  $R_f$  0,32 (*A*). SC (Hexan/AcOEt 3:1→2:1). IR: 1645, 1610, 1565, 1500, 1445, 1250, 1150, 1070, 1000 (br.).  $^1\text{H-NMR}$ : 8,21 (*d*,  $J = 8,2$ ,  $\text{H-C}(5)$ ); 7,90 (*s*,  $\text{H-C}(2)$ ); 7,23 (*d*,  $J = 8,4$ ,  $\text{H-C}(6')$ ); 7,09 (*d*,  $J = 2,3$ ,  $\text{H-C}(8)$ ); 7,07 (*dd*,  $J = 8,2$ , 2,3,  $\text{H-C}(6)$ ); 6,93 (*d*,  $J = 2,3$ ,  $\text{H-C}(3')$ ); 6,78 (*dd*,  $J = 8,4$ , 2,3,  $\text{H-C}(5')$ ); 5,29, 5,20, 5,13 (3*s*, 3  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 3,52, 3,51, 3,43 (3*s*, 3 MeO).  $^{13}\text{C-NMR}$ : 175,48 (*s*, C(4)); 161,20, 158,47, 157,62, 156,23 (4*s*, C(2'), C(4'), C(7), C(8a)); 153,63 (*d*, C(2)); 132,04 (*d*, C(6')); 127,72 (*d*, C(5)); 122,36 (*s*, C(3)); 119,14 (*s*, C(4a)); 115,39 (*s*, C(1')); 115,19 (*d*, C(6)); 108,91 (*d*, C(5')); 104,17 (*d*, C(3')); 103,07 (*d*, C(8)); 95,01, 94,40, 94,27 (3*t*, 3  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 56,28, 56,09, 56,00 (3*q*, 3 MeO). EI-MS: 402 (100,  $\text{M}^+$ ), 387 (25), 371 (13), 357 (26), 341 (19), 325 (10), 297 (13), 222 (29).

3-[2,4-Bis[(2-methoxyethoxy)methoxy]phenyl]-7-[(2-methoxyethoxy)methoxy]-4H-1-benzopyran-4-on (**14**).  $R_f$  0,16 (*B*), 0,40 (*C*). SC (Hexan/AcOEt/MeOH 30:10:1→10:10:1). IR: 1645, 1615, 1570, 1505, 1445, 1370, 1250, 1195, 1180, 1160, 1100, 1080, 1005 (br.).  $^1\text{H-NMR}$ : 8,19 (*d*,  $J = 8,8$ ,  $\text{H-C}(5)$ ); 7,88 (*s*,  $\text{H-C}(2)$ ); 7,22 (*d*,  $J = 8,4$ ,  $\text{H-C}(6')$ ); 7,12 (*d*,  $J = 2,2$ ,  $\text{H-C}(8)$ ); 7,08 (*dd*,  $J = 8,8$ , 2,3,  $\text{H-C}(6)$ ); 6,95 (*d*,  $J = 2,3$ ,  $\text{H-C}(3')$ ); 6,80 (*dd*,  $J = 8,4$ , 2,4,  $\text{H-C}(5')$ ); 5,38, 5,29, 5,21 (3*s*, 3  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 3,87–3,82 (*m*, 2  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,78–3,74 (*m*,  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,60–3,51 (*m*, 3  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3,40, 3,39, 3,35 (3*s*, 3 MeO).  $^{13}\text{C-NMR}$ : 175,49 (*s*, C(4)); 161,24, 158,52, 157,64, 156,19, (4*s*, C(2'), C(4'), C(7), C(8a)); 153,67 (*d*, C(2)); 132,04 (*d*, C(6')); 127,73 (*d*, C(5)); 122,40 (*s*, C(3)); 119,18 (*s*, C(4a)); 115,41 (*s*, C(1')); 115,24 (*d*, C(6)); 108,96 (*d*, C(5')); 104,27 (*d*, C(3')); 103,12 (*d*, C(8)); 93,96, 93,46, 93,33 (3*t*, 3  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 71,55, 71,51, 71,45 (3*t*, 3  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 68,10, 67,74, 67,65, (3*t*, 3  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 59,00 (*q*, 2 MeO); 58,90 (*q*, MeO). CI-MS: 535 (54,  $[\text{M} + 1]^+$ ), 461 (16), 460 (29), 459 (100), 447 (8), 371 (8), 154 (9), 89 (23), 77 (16).

3. Isoflavone **15** und **16**. 3.1. Katalytische Hydrierung von **13** und **14**. Zu einer Lsg. von 402 mg (1 mmol) **13** bzw. 534 mg (1 mmol) **14** in 125 ml abs. Aceton wurden unter  $\text{N}_2$  1,10 g 10% Pd/C (Fluka) gegeben. Es wurde mehrmals mit  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  gespült und bei Normaldruck unter starkem Rühren hydriert. Nach ca. 60 min war die Hydrierung beendet. Es wurde mit  $\text{N}_2$  gespült, filtriert, eingedampft und der Rückstand an 50 g Kieselgel chromatographiert: 246 mg (63%) **15** (aus **13**) bzw. 480 mg (92%) **16** und 16 mg (3%) **28** (aus **14**).

3.2. Reduktion der Isoflavanole **20** und **22**. Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden unter Ar zu 5 ml abs. THF und ca. 10 ml fl.  $\text{NH}_3$  21 mg Li gegeben und 50 min bei  $-60$  bis  $-65^\circ$  gerührt. Es wurden 203 mg (0,5 mmol) **20** (bzw. **22**) in 3 ml abs. THF so schnell zugetropft (ca. 10 min), dass immer die tiefblaue Färbung bestehen blieb. Nach 15 min Rühren wurde  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bis zur Entfärbung zugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Abdampfen des  $\text{NH}_3$

wurde der Rückstand in wenig H<sub>2</sub>O gelöst und mit AcOEt mehrmals extrahiert. Die Extrakte wurden mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an 20 g Kieselgel chromatographiert: 16 mg (8%) **15** und 108 mg (53%) **20** (aus **20**) bzw. 82 mg (42%) **15** (aus **22**).

(±)-3-[2,4-Bis(methoxymethoxy)phenyl]-3,4-dihydro-7-(methoxymethoxy)-2H-1-benzopyran (**15**). *R*<sub>f</sub> 0,52 (A). SC (Hexan/AcOEt 4:1 → 3:1). IR: 1615 (br.), 1585, 1505, 1440, 1260, 1155, 1125, 1110, 1075, 1010 (br.), 925. <sup>1</sup>H-NMR: 7,05 (*d*, *J* = 8,5, H-C(6'')); 7,02 (*d*, *J* = 9,0, H-C(5)); 6,86 (*d*, *J* = 2,4, H-C(3'')); 6,71 (*dd*, *J* = 8,5, 2,4, H-C(5'')); 6,63–6,59 (*m*, H-C(6), H-C(8)); 5,22, 5,17, 5,16 (3*s*, 3OCH<sub>2</sub>O); 4,34 (*ddd*, *J* = 10,2, 3,3, 1,7, 1H, H<sub>a</sub>-C(2)); 4,03 (*dd*, *J* = 10,2, 10,2, 1H, H<sub>b</sub>-C(2)); 3,63 (*dddd*, *J* = 10,8, 10,2, 5,2, 3,4, H-C(3)); 3,50 (*s*, 3MeO); 3,02 (*dd*, *J* = 15,8, 10,8, 1H, H<sub>a</sub>-C(4)); 2,90 (*ddd*, *J* = 15,8, 5,2, 1,7, 1H, H<sub>b</sub>-C(4)). <sup>13</sup>C-NMR: 157,06, 156,54, 155,78, 155,00 (4*s*, C(2'), C(4'), C(7), C(8a)); 130,12, 127,60 (2*d*, C(5), C(6'')); 123,42 (*s*, C(1'')); 115,88 (*s*, C(4a)); 108,84 (*d*, C(5''), C(6)); 104,31, 103,45 (2*d*, C(8), C(3'')); 94,50 (*t*, 3OCH<sub>2</sub>O); 70,08 (*t*, C(2)); 56,18, 56,00, 55,86 (3*q*, 3MeO); 31,66 (*d*, C(3)); 30,52 (*t*, C(4)). CI-MS: 391 (100, [M + 1]<sup>+</sup>), 360 (5), 359 (26), 347 (8), 315 (6).

(±)-3-[2,4-Bis(2-methoxyethoxy)methoxy]phenyl]-3,4-dihydro-7-(2-methoxyethoxy)-2H-1-benzopyran (**16**). *R*<sub>f</sub> 0,37 (B). SC (Hexan/AcOEt/MeOH 40:10:1 → 30:10:1). IR: 1615, 1585, 1505, 1455, 1255, 1170, 1155, 1100, 1075, 1010 (br.). <sup>1</sup>H-NMR: 7,03 (*d*, *J* = 8,5, H-C(6'')); 6,99 (*d*, *J* = 8,2, H-C(5)); 6,88 (*d*, *J* = 2,4, H-C(3'')); 6,72 (*dd*, *J* = 8,5, 2,4, H-C(5'')); 6,62 (*dd*, *J* = 8,6, 2,4, H-C(6)); 6,59 (*d*, *J* = 2,4, H-C(8)); 5,29, 5,25, 5,24 (3*s*, 3OCH<sub>2</sub>O); 4,31 (*ddd*, *J* = 10,4, 3,3, 1,9, 1H, H<sub>a</sub>-C(2)); 3,99 (*dd*, *J* = 10,2, 10,2, 1H, H<sub>b</sub>-C(2)); 3,84–3,80 (*m*, 3MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,62–3,55 (*m*, 7H, H-C(3), 3MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,40, 3,39, 3,38 (3*s*, 3MeO); 2,99 (*dd*, *J* = 15,6, 10,8, 1H, H<sub>a</sub>-C(4)); 2,87 (*dd*, *J* = 15,8, 4,0, 1H, H<sub>b</sub>-C(4)). <sup>13</sup>C-NMR: 157,01, 156,50, 155,68, 154,89 (4*s*, C(2'), C(4'), C(7), C(8a)); 130,01 (*d*, C(5)); 127,47 (*d*, C(6'')); 123,37 (*s*, C(1'')); 115,76 (*s*, C(4a)); 108,91, 108,72 (2*d*, C(5''), C(6)); 104,20, 103,62 (2*d*, C(8), C(3'')); 93,50 (*t*, 3OCH<sub>2</sub>O); 71,48 (*t*, 3MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 69,98 (*t*, C(2)); 67,80, 67,53, 67,47 (3*t*, 3MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 58,88 (*q*, 3MeO); 31,52 (*d*, C(3)); 30,44 (*t*, C(4)). CI-MS: 523 (0, [M + 1]<sup>+</sup>), 448 (26), 447 (100), 373 (9), 371 (20), 339 (12).

4. (±)-3,4-Dihydro-3-(2,4-dihydroxyphenyl)-2H-1-benzopyran-7-ol (= 4'-O-Demethylvestitol; **17**). Zu einer Lsg. von 220 mg (0,56 mmol) **15** in 15 ml MeOH und 5 ml H<sub>2</sub>O wurden unter Rühren 3 ml konz. HCl-Lsg. getropft. Es wurde 10 min unter Rückfluss gekocht, eingedampft, in MeOH aufgenommen und erneut eingedampft. Der Rückstand wurde an 20 g Kieselgel chromatographiert (CHCl<sub>3</sub>/MeOH 97:3): 120 mg (83%) **17**. *R*<sub>f</sub> 0,25 (D). Schmp. 234–235°. IR (KBr): 3400, 3280, 1615, 1600, 1510, 1450, 1375, 1340, 1275, 1260, 1210, 1165, 1150, 1100, 1015, 965. <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)Aceton): 8,25, 7,97, 7,93 (3*s*, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, 3OH); 6,85 (*d*, *J* = 8,3, H-C(6'')); 6,82 (*d*, *J* = 8,2, H-C(5)); 6,38 (*d*, *J* = 2,4, H-C(3'')); 6,32 (*dd*, *J* = 8,2, 2,4, H-C(6)); 6,26 (*dd*, *J* = 8,3, 2,4, H-C(5'')); 6,22 (*d*, *J* = 2,4, H-C(8)); 4,16 (*ddd*, *J* = 10,3, 3,5, 2,0, 1H, H<sub>a</sub>-C(2)); 3,88 (*dd*, *J* = 10,2, 10,2, 1H, H<sub>b</sub>-C(2)); 3,35 (*dddd*, *J* = 10,8, 10,2, 5,5, 2,0, H-C(3)); 2,85 (*dd*, *J* = 15,6, 10,8, 1H, H<sub>a</sub>-C(4)); 2,71 (*ddd*, *J* = 15,6, 5,5, 2,0, 1H, H<sub>b</sub>-C(4)). CI-MS (NH<sub>3</sub>; Messung positiver Ionen): 260 (15), 259 (100, [M + 1]<sup>+</sup>), 258 (4), 257 (5). CI-MS (NH<sub>3</sub>; Messung negativer Ionen): 258 (17), 257 (100, [M - 1]<sup>-</sup>), 256 (20), 255 (6), 254 (16), 213 (5), 204 (6), 148 (19), 122 (11).

5. Reduktive Öffnung des Pyran-Ringes von Isoflavonen. 5.1. **18** und **19** aus **13**. Zu einer Mischung von 20 ml abs. THF und 150 mg LiAlH<sub>4</sub> wurden unter Ar bei 60° unter Rühren 201 mg (0,5 mmol) **13** in 5 ml abs. THF getropft. Nach 5 h Rückfluss wurde im Eisbad abgekühlt. Nach Zutropfen von 1 ml H<sub>2</sub>O und bei 10–15° 20 ml 10% NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. wurde mit AcOEt erschöpfend extrahiert, der vereinigte Extrakt mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand an 20 g Kieselgel chromatographiert (Hexan/AcOEt 3,5:1 → 2:1): 12 mg (6%) **18** und 67 mg (37%) **19**.

5.2. **18** aus **13** bzw. dem Isoflavanon **27**. Zu 10 ml abs. THF und ca. 10 ml fl. NH<sub>3</sub> wurden 30 mg Li und 201 mg (0,5 mmol) **13** (bzw. 25 mg Li, 3 mg Co-Pulver und 202 mg (0,5 mmol) **27**) entsprechend *Exper.* 3.2 umgesetzt und aufgearbeitet. Chromatographie (25 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 4:1 → 3:1) ergab 185 mg (91%) **18** (aus **13**) bzw. 140 mg (69%) **18** (aus **27**).

(±)-2-[2,4-Bis(methoxymethoxy)phenyl]-1-[2-hydroxy-4-(methoxymethoxy)phenyl]propan-1-on (**18**). *R*<sub>f</sub> 0,43 (A). IR: 1630, 1610, 1580, 1505, 1370, 1360, 1270, 1250, 1240 (sh), 1155, 1080, 1005 (br.). <sup>1</sup>H-NMR: 12,78 (*s*, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, 1OH); 7,79 (*d*, *J* = 9,0, H-C(6'')); 7,10 (*d*, *J* = 8,5, H-C(6'')); 6,80 (*d*, *J* = 2,4, H-C(3'')); 6,66 (*dd*, *J* = 8,5, 2,4, H-C(5'')); 6,56 (*d*, *J* = 2,4, H-C(3'')); 6,43 (*dd*, *J* = 9,0, 2,4, H-C(5'')); 5,23, 5,17, 5,13 (3*s*, 3OCH<sub>2</sub>O); 4,99 (*q*, *J* = 6,9, H-C(2)); 3,48, 3,47, 3,45 (3*s*, 3MeO); 1,45 (*d*, *J* = 6,9, 3H-C(3)). <sup>13</sup>C-NMR: 205,67 (*s*, C=O); 165,05 (*s*, C(4'')); 162,78 (*s*, C(2'')); 157,01 (*s*, C(4'')); 153,75 (*s*, C(2'')); 131,65 (*d*, C(6'')); 128,10 (*d*, C(6'')); 123,67 (*s*, C(1'')); 113,29 (*s*, C(1'')); 108,90, 107,51 (2*d*, C(5''), C(5'')); 103,41, 102,99 (2*d*, C(3''), C(3'')); 94,23, 94,13, 93,52 (3*t*, 3OCH<sub>2</sub>O); 55,89, 55,82, 55,65 (3*q*, 3MeO); 38,98 (*d*, C(2)); 17,30 (*q*, C(3)). CI-MS: 407 (100, [M + 1]<sup>+</sup>), 375 (6), 167 (4).

(±)-2,3-Dihydro-2-[2-hydroxy-4-(methoxymethoxy)phenyl]-6-(methoxymethoxy)-3-methyl-1-benzofuran-2-ol (**19**). *R*<sub>f</sub> 0,38 (A). IR: 3300 (br.), 1620 (br.), 1505, 1500, 1440, 1425, 1360, 1280, 1245, 1150, 1140, 1075, 1000 (br.).

<sup>1</sup>H-NMR: 12,55 (s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, OH–C(2')); 7,88 (d, J = 9,0, H–C(6')); 7,04 (d, J = 8,2, H–C(4)); 6,60–6,51 (m, H–C(3'), H–C(5'), H–C(5), H–C(7)); 5,19, 5,11 (2s, 2 OCH<sub>2</sub>O); 4,85 (q, J = 7,0, H–C(3)); 3,46, 3,45 (2s, 2 MeO); 1,54 (s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, OH–C(2)); 1,53 (d, J = 7,0, Me–C(3)). <sup>13</sup>C-NMR: 165,90, 163,88 (2s, C(4'), C(7a)); 157,52 (s, C(6)); 154,63 (s, C(2')); 132,22, 130,02 (2d, C(4), C(6')); 120,20 (s, C(1')); 113,23 (s, C(3a)); 108,82, 108,46 (2d, C(5), C(5')); 105,08, 103,93 (2d, C(3'), C(7)); 94,30 (t, OCH<sub>2</sub>O); 94,02 (s, C(2)); 93,90 (t, OCH<sub>2</sub>O); 56,37, 55,98 (2q, 2 MeO); 41,81 (d, C(3)); 17,15 (q, Me–C(3)). CI-MS: 363 (100, [M + 1]<sup>+</sup>), 361 (9), 345 (22), 225 (11), 209 (7), 193 (7), 181 (18), 167 (8), 74 (5).

6. *Isoflavanole 20–23. Methode A*: Zu einer Lsg. von 402 mg (1 mmol) **13** bzw. 534 mg (1 mmol) **14** in 40 ml abs. THF und 50 ml abs. EtOH wurden portionsweise 600 mg NaBH<sub>4</sub> gegeben und 12–15 h gerührt (DC-Kontrolle). Dann wurde auf 1/3 des Volumens eingengt, abgekühlt, unter Rühren tropfenweise mit 10% NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. versetzt und mit Et<sub>2</sub>O und AcOEt extrahiert. Der vereinigte Extrakt wurde mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand an 75 g Kieselgel chromatographiert: 231 mg (57%) **20** und 122 mg (30%) **22** (aus **13**) bzw. 490 mg (91%) **21/23** (aus **14**).

*Methode B*: Zu einer Lsg. von 1,005 g (2,5 mmol) **13** in 150 ml abs. THF wurden portionsweise 550 mg LiBH<sub>4</sub> gegeben und 6 h bei 20° gerührt. Dann wurde auf ca. 40–50 ml eingengt und wie unter *Methode A* beschrieben aufgearbeitet: 473 mg (47%) **20** und 354 mg (35%) **22**.

(±)-cis-3-[2,4-Bis(methoxymethoxy)phenyl]-3,4-dihydro-7-(methoxymethoxy)-2H-1-benzopyran-4-ol (**20**). R<sub>f</sub> 0,37 (A), 0,55 (B). SC (Hexan/AcOEt 6:1→3:1). IR: 3570, 1615, 1585, 1500, 1465, 1440, 1430, 1400, 1300, 1260, 1150 (br.), 1105, 1070, 1005 (br.). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz): 7,22 (d, J = 8,2, H–C(5)); 7,06 (d, J = 8,4, H–C(6')); 6,86 (d, J = 2,4, H–C(3')); 6,72 (dd, J = 8,4, 2,4, H–C(5')); 6,65 (dd, J = 8,2, 2,5, H–C(6)); 6,61 (d, J = 2, 3, H–C(8)); 5,21 (d, J = 6,7, 1H, MeOCH<sub>2</sub>O–C(2')); 5,17 (s, 1 OCH<sub>2</sub>O); 5,16 (s, 1 OCH<sub>2</sub>O); 5,16 (d, J = 6,7, 1H, MeOCH<sub>2</sub>O–C(2')); 4,79 (br. s, w<sub>1/2</sub> = 7,1, H–C(4)); 4,58 (dd, J = 12,2, 10,3, 1H, H<sub>a</sub>–C(2)); 4,23 (ddd, J = 10,2, 3,5, 1,5, 1H, H<sub>b</sub>–C(2)); 3,72 (ddd, J = 12,2, 3,2, 3,2, H–C(3)); 3,48, 3,47, 3,46 (3s, 3 MeO); 1,69 (d, J = 3,0, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, 1 OH). <sup>13</sup>C-NMR: 158,38, 157,40, 155,83, 155,29 (4s, C(2'), C(4'), C(7), C(8a)); 131,50 (d, C(5)); 128,68 (d, C(6')); 119,83 (s, C(1')); 117,93 (s, C(4a)); 109,26, 108,68, (2d, C(5'), C(6)); 104,12, 103,43 (2d, C(3'), C(8)); 94,45 (t, 2 OCH<sub>2</sub>O); 94,31 (t, OCH<sub>2</sub>O); 65,30 (d, C(4)); 64,13 (t, C(2)); 56,23, 56,04, 55,93 (3q, 3 MeO); 37,11 (d, C(3)). CI-MS: 391 (5), 390 (23), 389 (100), 359 (7), 357 (12), 345 (24). EI-MS: 406 (12, M<sup>+</sup>), 344 (4), 225 (24), 224 (100), 192 (10), 180 (11), 179 (32), 162 (15), 161 (9), 149 (13), 148 (14).

(±)-3-{2,4-Bis[(2-methoxyethoxy)methoxy]phenyl}-3,4-dihydro-7-[(2-methoxyethoxy)methoxy]-2H-1-benzopyran-4-ol (Diastereoisomeren-Gemisch **21/23**). R<sub>f</sub> 0,18 (B). SC (Hexan/AcOEt/MeOH 20:10:1→15:10:1). IR: 1610, 1580, 1500, 1465, 1450, 1435, 1400, 1365, 1250 (br.), 1175, 1150, 1100, 1075, 1005 (br.). <sup>1</sup>H-NMR (**21**): 7,20 (d, J = 8,4, H–C(5)); 7,05 (d, J = 8,5, H–C(6')); 6,89 (d, J = 2,4, H–C(3')); 6,73 (dd, J = 8,5, 2,4, H–C(5')); 6,66 (dd, J = 8,5, 2,5, H–C(6)); 6,60 (d, J = 2,4, H–C(8)); 5,28 (d, J = 6,8, 1H, OCH<sub>2</sub>O–C(2')); 5,24 (s, 2 OCH<sub>2</sub>O); 5,23 (d, J = 6,8, 1H, OCH<sub>2</sub>O–C(2')); 4,77 (br. s, w<sub>1/2</sub> = 7,2, H–C(4)); 4,56 (d, J = 12,1, 10,3, H<sub>a</sub>–C(2)); 4,21 (ddd, J = 10,2, 3,4, 1,2, H<sub>b</sub>–C(2)); 3,83–3,76 (m, 3 MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,69 (ddd, J = 12,1, 3,1, 3,1, H–C(3)); 3,58–3,52 (m, 3 MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,38 (s, 2 MeO); 3,35 (s, MeO); 1,88 (d, J = 3,3, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, 1 OH). <sup>13</sup>C-NMR (**21**): 158,27, 157,30, 155,73, 155,17 (4s, C(2'), C(4'), C(7), C(8a)); 131,42 (d, C(5)); 128,60 (d, C(6')); 119,88 (s, C(1')); 117,92 (s, C(4a)); 109,07, 108,70 (2d, C(5'), C(6)); 103,99, 103,55 (2d, C(3'), C(8)); 93,42 (t, 3 OCH<sub>2</sub>O); 71,45 (t, 3 MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 67,53 (t, 3 MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 65,13 (d, C(4)); 64,04 (t, C(2)); 58,89 (q, 3 MeO); 37,06 (d, C(3)). EI-MS: 538 (3, M<sup>+</sup>), 520 (2), 432 (10), 313 (19), 312 (100), 161 (5), 160 (7), 148 (7), 147 (6), 135 (5), 90 (22), 89 (93), 60 (78), 59 (97), 45 (14).

(±)-trans-3-[2,4-Bis(methoxymethoxy)phenyl]-3,4-dihydro-7-(methoxymethoxy)-2H-1-benzopyran-4-ol (**22**). R<sub>f</sub> 0,31 (A). SC (Hexan/AcOEt 6:1→3:1). IR: 3590, 1615, 1585, 1500, 1465, 1440, 1430, 1400, 1315, 1260 (br.), 1150, 1120, 1075, 1010 (br.). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz): 7,36 (d, J = 8,5, H–C(5)); 7,02 (d, J = 8,5, H–C(6')); 6,83 (d, J = 2,4, H–C(3')); 6,66 (dd, J = 8,5, 2,3, H–C(5')); 6,64 (dd, J = 8,5, 2,3, H–C(6)); 6,55 (d, J = 2,4, H–C(8)); 5,20, 5,15, 5,13 (3s, 3 OCH<sub>2</sub>O); 4,92 (dd, J = 7,2, 5,1, H–C(4)); 4,34 (dd, J = 11,1, 4,1, 1H, H<sub>a</sub>–C(2)); 4,28 (dd, J = 11,1, 7,2, 1H, H<sub>b</sub>–C(2)); 3,55 (ddd, J = 7,2, 7,2, 4,1, H–C(3)); 3,48, 3,47, 3,46 (3s, 3 MeO); 2,04 (d, J = 5,0, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, 1 OH). <sup>13</sup>C-NMR: 157,88, 157,25, 156,02, 155,13 (4s, C(2'), C(4'), C(7), C(8a)); 129,43 (d, C(5)); 128,23 (d, C(6')); 120,86 (s, C(1')); 118,63 (s, C(4a)); 109,37, 108,94 (2d, C(5'), C(6)); 103,77, 103,47 (2d, C(3'), C(8)); 94,51, 94,36, 94,27 (3t, 3 OCH<sub>2</sub>O); 67,93 (d, C(4)); 67,20 (t, C(2)); 56,18, 55,93, 55,87 (3q, 3 MeO); 39,99 (d, C(3)). CI-MS: 407 (2, [M + 1]<sup>+</sup>), 391 (5), 390 (23), 389 (100), 357 (12), 345 (21), 211 (6), 181 (32), 167 (15), 99 (6), 89 (6). EI-MS: 406 (11, M<sup>+</sup>), 388 (5), 344 (6), 225 (82), 224 (82), 179 (29), 165 (24), 153 (26), 151 (33), 149 (100), 141 (25), 139 (38), 137 (42), 127 (36), 126 (32), 125 (80), 124 (40), 123 (62).

7. *Isoflavanole 20 und 22 aus 27. Methode A*: Zu einer Mischung von 120 mg LiAlH<sub>4</sub> in 30 ml abs. THF wurden unter Rühren unter Ar 75 mg (0,185 mmol) **27** in 5 ml abs. THF getropft. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluss wurde wie in *Exper. 5.1* beschrieben aufgearbeitet und an 25 g Kieselgel chromatographiert: 26 mg (35%) **20** und 32 mg (43%) **22**.

*Methode B*: Wie in *Exper. 6 (Methode A)* beschrieben wurden 404 mg (1 mmol) **27** mit  $\text{NaBH}_4$  umgesetzt und aufgearbeitet: 260 mg (64%) **20** und 110 mg (27%) **22**.

*Methode C*: Wie in *Exper. 6 (Methode B)* beschrieben wurden 202 mg (0,5 mmol) **27** mit  $\text{LiBH}_4$  umgesetzt: 81 mg (40%) **20** und 65 mg (33%) **22**.

8. *Hydrolyse von 20. Methode A*: Bei 75° wurden 203 mg (0,5 mmol) **20** und 20 ml 50%  $\text{AcOH}/\text{H}_2\text{O}$  2 h gerührt und 10 min unter Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen wurde in  $\text{AcOEt}$  aufgenommen, die Lsg. mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lsg. gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand chromatographiert (15 g Kieselgel):  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  97:3→95:5): 40 mg (31%) **24** und 21 mg (16%) **25**.

*Methode B*: Ein Gemisch von 610 mg (1,5 mmol) **20**, 45 ml  $\text{AcOEt}$ , 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 8 ml  $\text{AcOH}$  und 5 Tropfen konz.  $\text{HCl}$ -Lsg. wurde 1 h unter Rückfluss gerührt. Die wässr. Phase wurde mehrmals mit  $\text{AcOEt}$  extrahiert, die vereinigte org. Phase mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lsg. gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand chromatographiert (50 g Kieselgel,  $\text{Hexan}/\text{AcOEt}$  3:1→1:1): 108 mg (28%) **24** und 88 mg (23%) *Haginin D* (**25**), dessen Spektren mit publizierten Daten übereinstimmen [22].

(±)-6a,11a-Dihydro-6H-benzofuro[3,2-c][1]benzopyran-3,9-diol (= 9-O-Demethylmedicarpin; **24**).  $R_f$  0,20 (A), 0,48 (B), 0,42 (D). IR: 3350 (br.), 3280 (sh), 1620, 1605, 1510, 1455, 1380, 1255, 1210, 1160, 1135, 1120, 1085, 1030, 945.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ /Aceton): 8,41, 8,18 (2s, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar, 2OH); 7,19 (d,  $J = 8,4$ , H-C(1)); 7,04 (d,  $J = 8,0$ , H-C(7)); 6,42 (dd,  $J = 8,4$ , 2,4, H-C(2)); 6,24 (dd,  $J = 7,8$ , 2,1, H-C(8)); 6,22 (d,  $J = 2,4$ , H-C(4)); 6-15 (d,  $J = 2,1$ , H-C(10)); 5,33 (d,  $J = 5,9$ , H-C(11a)); 4,16-4,07 (m, 1H,  $\text{H}_a$ -C(6)); 3,43-3,40 (m, 2H,  $\text{H}_b$ -C(6), H-C(6a)). CI-MS: 257 (55,  $[\text{M} + 1]^+$ ), 256 (12), 255 (7), 139 (7), 89 (100), 73 (26), 61 (5), 59 (36).

9. *Isoflavanone 26–28. Methode A*: Zu einer Lsg. von 1,5 mmol **12**, **13** oder **14** in 40 ml abs. THF Toluol 1:1 bei –55 bis –60° wurden unter Ar unter Rühren 5 ml 20%  $\text{DIBAL}$ -Lsg. in Toluol getropft. Nach 2,5 h (Erwärmung auf –45°) wurden 10 ml ges. Kalium-natrium-tartrat-Lsg. zugetropft. Nach Entfernung des Bades wurde bei 5–10° 1 h gerührt, die wässr. Phase mit  $\text{AcOEt}$  2mal extrahiert, die vereinigte org. Phase mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lsg. gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand an 100 g Kieselgel chromatographiert: 480 mg (93%) **26** bzw. 527 mg (87%) **27** bzw. 650 mg (81%) **28**.

*Methode B*: Wurde ein Ansatz von 603 mg **13** nach *Methode A* reduziert, aber mit  $\text{MeOH}$  statt Kalium-natrium-tartrat aufgearbeitet, so resultierten 455 mg (75%) **27** und 25 mg (4%) (±)-3-[2,4-Bis(methoxymethoxy)phenyl]-4H-1-benzopyran.

*Methode C*: Zu einer Lsg. von 201 mg (0,5 mmol) **13** in 10 ml abs. THF wurden unter Ar bei –55° 1 ml 1M Lithium-tri(sec-butyl)borhydrid (*L-Selectrid*) getropft. Nach 1 h Rühren bei –50 bis –58° wurden 2 ml  $\text{MeOH}$  zugetropft und langsam auf 20° erwärmt. Danach wurde eingedampft und der Rückstand an 50 g Kieselgel chromatographiert: 81 mg (40%) **27** und 92 mg (46%) Edukt **13**.

(±)-2,3-Dihydro-7-(methoxymethoxy)-3-[4-(methoxymethoxy)phenyl]-4H-1-benzopyran-4-on (**26**).  $R_f$  0,44 (A). IR: 1680, 1610, 1575, 1510, 1490, 1465, 1440, 1380, 1285, 1240, 1180, 1155, 1130, 1115, 1080, 1000 (br.). IR (KBr): 1690, 1610, 1575, 1510, 1490, 1465, 1445, 1430, 1380, 1345, 1310, 1280, 1240 (br.), 1205, 1155, 1110, 1080, 1010 (br.).  $^1\text{H-NMR}$ : 7,91 (d,  $J = 8,8$ , H-C(5)); 7,21 (d,  $J = 8,7$ , H-C(2'), H-C(6')); 7,03 (d,  $J = 8,7$ , H-C(3'), H-C(5)); 6,71 (dd,  $J = 8,8$ , 2,4, H-C(6)); 6,63 (d,  $J = 2,3$ , H-C(8)); 5,22, 5,16 (2s, 2  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 4,64 (dd,  $J = 11,5$ , 5,9, 1H,  $\text{H}_a$ -C(2)); 4,61 (dd,  $J = 11,5$ , 7,8, 1H,  $\text{H}_b$ -C(2)); 3,89 (dd,  $J = 7,8$ , 5,9, H-C(3)); 3,50, 3,47 (2s, 2 MeO).  $^{13}\text{C-NMR}$ : 190,97 (s, C(4)); 163,45, 163,18 (2s, C(7), C(8a)); 156,70 (s, C(4')); 129,56 (d, C(2'), C(6')); 129,43 (d, C(5)); 128,54 (s, C(1')); 116,56 (d, C(3'), C(5')); 115,63 (s, C(4a)); 111,08 (d, C(6)); 103,29 (d, C(8)); 94,35, 94,06 (2t, 2  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 71,81 (t, C(2)); 56,31, 55,88 (2q, 2 MeO); 51,17 (d, C(3)). CI-MS: 345 (100,  $[\text{M} + 1]^+$ ), 315 (3), 240 (3).

(±)-3-[2,4-Bis(methoxymethoxy)phenyl]-2,3-dihydro-7-(methoxymethoxy)-4H-1-benzopyran-4-on (**27**).  $R_f$  0,45 (A). IR: 1680, 1610, 1505, 1465, 1440, 1380, 1245 (br.), 1155, 1115, 1080, 1010 (br.).  $^1\text{H-NMR}$ : 7,93 (d,  $J = 8,8$ , H-C(5)); 7,03 (d,  $J = 8,4$ , H-C(6')); 6,85 (d,  $J = 2,3$ , H-C(8)); 6,72 (dd,  $J = 8,8$ , 2,4, H-C(6)); 6,69 (dd,  $J = 8,4$ , 2,4, H-C(5)); 6,64 (d,  $J = 2,3$ , H-C(3')); 5,23, 5,16, 5,13 (3s, 3  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 4,63 (dd,  $J = 11,9$ , 11,8, 1H,  $\text{H}_a$ -C(2)); 4,51 (dd,  $J = 11,0$ , 5,5, 1H,  $\text{H}_b$ -C(2)); 4,27 (dd,  $J = 11,8$ , 5,5, H-C(3)); 3,50, 3,48, 3,44 (3s, 3 MeO).  $^{13}\text{C-NMR}$ : 191,20 (s, C(4)); 163,42, 163,13 (2s, C(7), C(8a)); 157,89 (s, C(4')); 155,96 (s, C(2')); 130,75 (d, C(6')); 129,25 (d, C(5)); 117,49 (s, C(1')); 116,22 (s, C(4a)); 110,78, 108,98 (2d, C(6), C(5)); 103,63, 103,34 (2d, C(3'), C(8)); 94,53, 94,40, 94,01 (3t, 3  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 71,07 (t, C(2)); 56,27, 56,15, 55,95 (3q, 3 MeO); 47,74 (d, C(3)). CI-MS (70°): 405 (64,  $[\text{M} + 1]^+$ ), 147 (9), 117 (8), 89 (100). CI-MS (130°): 449 (57), 447 (9), 406 (61), 405 (100), 404 (27), 403 (56), 387 (15), 374 (19), 373 (83), 372 (10), 343 (16), 342 (52), 225 (11).

(±)-3-[2,4-Bis[(2-methoxyethoxy)methoxy]phenyl]-2,3-dihydro-7-[(2-methoxyethoxy)methoxy]-4H-1-benzopyran-4-on (**28**).  $R_f$  0,28 (B). IR: 1680, 1610, 1590 (sh), 1505, 1440, 1380, 1285, 1240, 1180, 1160, 1100 (br.), 1080, 1010 (br.).  $^1\text{H-NMR}$ : 7,92 (d,  $J = 8,8$ , H-C(5)); 7,02 (d,  $J = 8,4$ , H-C(6')); 6,88 (d,  $J = 2,3$ , H-C(8)); 6,73 (dd,  $J = 8,8$ , 2,2, H-C(6)); 6,71 (dd,  $J = 8,4$ , 2,2, H-C(5)); 6,65 (d,  $J = 2,3$ , H-C(3')); 5,32, 5,25, 5,22 (3s, 3  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 4,61 (dd,  $J = 11,8$ , 11,0, 1H,  $\text{H}_a$ -C(2)); 4,50 (dd,  $J = 11,0$ , 5,5, 1H,  $\text{H}_b$ -C(2)); 4,24 (dd,  $J = 11,8$ , 5,5,

H–C(3)); 3,85–3,74 (*m*, 3 MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,59–3,52 (*m*, 3 MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,40, 3,39, 3,37 (3*s*, 3 MeO). CI-MS: 537 (16, [M + 1]<sup>+</sup>), 463 (7), 462 (27), 461 (100), 429 (6), 377 (10), 359 (6).

(±)-3-[2,4-Bis(methoxymethoxy)phenyl]-4-methoxy-7-(methoxymethoxy)-4H-1-benzopyran. *R*<sub>f</sub> 0,68 (*A*). IR: 1615, 1580, 1515, 1465, 1445, 1400, 1310, 1270, 1250, 1160, 1150, 1130, 1120, 1080 (br.), 1030, 1005 (br.). <sup>1</sup>H-NMR: 7,29 (*d*, *J* = 8,5, H–C(5)); 7,11 (*d*, *J* = 8,3, H–C(6′)); 6,86 (*d*, *J* = 2,4, H–C(3′)); 6,84 (*s*, H–C(2)); 6,77 (*d*, *J* = 2,3, H–C(8)); 6,75 (*dd*, *J* = 8,5, 2,3, H–C(6)); 6,69 (*dd*, *J* = 8,3, 2,4, H–C(5′)); 5,94 (*s*, H–C(4)); 5,20, 5,19, 5,18 (3*s*, 3 OCH<sub>2</sub>O); 3,50, 3,49, 3,48, 3,47 (4*s*, 4 MeO). CI-MS: 419 (3, [M + 1]<sup>+</sup>), 389 (7), 388 (23), 387 (100), 343 (7).

10. (±)-2,3-Dihydro-7-hydroxy-3-(4-hydroxyphenyl)-4H-1-benzopyran-4-on (= 2,3-Dihydrodaidzein; **29**). Zu einer Lsg. von 220 mg (0,64 mmol) **26** in 15 ml MeOH und 5 ml H<sub>2</sub>O wurden unter Rühren 3 ml konz. HCl-Lsg. getropft. Nach 10 min Kochen unter Rückfluss wurde eingedampft, mit MeOH aufgenommen und erneut eingedampft. Der Rückstand wurde chromatographiert (40 g Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>/MeOH 98:2→96:4): 120 mg (73%) **29**. *R*<sub>f</sub> 0,41 (*D*). Schmp. 245–248°. IR (KBr): 3260 (br.), 3200 (sh), 1660, 1625, 1610, 1600, 1520, 1475, 1455, 1375, 1310, 1275, 1240 (br.), 1160, 1125, 1025. <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)Aceton): 9,21, 8,12 (2*s*, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, 2OH); 7,62 (*d*, *J* = 8,6, H–C(5)); 6,99 (*d*, *J* = 8,5, H–C(2′), H–C(6′)); 6,65 (*d*, *J* = 8,5, H–C(3′), H–C(5′)); 6,44 (*dd*, *J* = 8,7, 2,2, H–C(6)); 6,27 (*d*, *J* = 2,2, H–C(8)); 4,48 (*d*, *J* = 6,5, 2H–C(2)); 3,72 (*t*, *J* = 6,5, H–C(3)). CI-MS: 257 (100, [M + 1]<sup>+</sup>), 137 (3).

11. Geschützte Acetophenone **1** und **2** und Benzaldehyd **3–5**, **30**, **31**, **33** und **34**. Methode A: Zu einer Lsg. von 10 mmol der entsprechenden Hydroxy-Verbindung in 70 ml abs. Aceton wurden 1,38 g (10 mmol) abs. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>3)</sup> gegeben und bei 20° 15 min gerührt. Bei 5–10° wurden 10 mmol MeOCH<sub>2</sub>Cl (6*M* Lsg. in AcOMe, hergestellt nach [26]) oder MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Cl zugetropft und 20 h bei 20° gerührt. (Für **3**, **33** und **34**: 20 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 20 mmol MeOCH<sub>2</sub>Cl bzw. MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Cl, 5 h bei 20° und 2 h bei 50–60°; für **4** und **5**: 40 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 40 mmol MeOCH<sub>2</sub>Cl bzw. MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Cl, 5 h bei 20° und 3 h Rückfluss.) Nach Einengen auf 1/3 des Volumens wurde mit H<sub>2</sub>O versetzt und 3mal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die Extrakte wurden mit gen. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde destilliert (erst gegen Ende der Destillation ging noch vorhandenes Edukt mit über, das vollständig durch nachfolgende Chromatographie abgetrennt werden konnte) und/oder an 50 g Kieselgel chromatographiert.

Methode B: Zu einer Lsg. von 10 mmol Hydroxy-Verbindung wurden in 25–30 ml abs. DMF unter Eiskühlung portionsweise 264 mg (11 mmol) NaH gegeben. Bei 20° wurde noch 15–30 min gerührt. Bei 0–5° wurden 10 mmol MeOCH<sub>2</sub>Cl bzw. MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Cl zugegeben und danach mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt, bis eine Probe in H<sub>2</sub>O einen pH-Wert von mindestens 9 zeigte. Nach 5 h Rühren bei 20° wurde in H<sub>2</sub>O gegossen. (Für **4** und **5**: 22 mmol NaH, 40 mmol MeOCH<sub>2</sub>Cl bzw. MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Cl, 2 h 50–55°; für **33**: 20 mmol MeOCH<sub>2</sub>Cl, 5 h bei 20°.) Es wurde mit Et<sub>2</sub>O oder AcOEt extrahiert, getrocknet, eingedampft und der Rückstand an 50 g Kieselgel chromatographiert.

2-Hydroxy-4-(methoxymethoxy)acetophenon (**1**). *R*<sub>f</sub> 0,52 (*A*). SC (Hexan/AcOEt 4:1). Sdp. 110°/0,15 Torr. IR: 1630 (br.), 1580, 1500, 1425, 1370, 1330, 1260–1250, 1155, 1140, 1085, 1065, 1000 (br.). <sup>1</sup>H-NMR: 12,61 (*s*, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, 1OH); 7,64 (*d*, *J* = 8,8, H–C(6)); 6,59 (*d*, *J* = 2,4, H–C(3)); 6,54 (*dd*, *J* = 8,8, 2,4, H–C(5)); 5,20 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 3,47 (*s*, MeO); 2,56 (*s*, MeCO). <sup>13</sup>C-NMR: 202,55 (*s*, C=O); 164,58, 163,36 (2*s*, C(4), C(2)); 132,19 (*d*, C(6)); 114,49 (*s*, C(1)); 107,94 (*d*, C(5)); 103,45 (*d*, C(3)); 93,77 (*t*, OCH<sub>2</sub>O); 56,10 (*q*, MeO); 25,97 (*q*, MeCO). CI-MS: 197 (100, [M + 1]<sup>+</sup>), 196 (7), 89 (8).

2-Hydroxy-4-[(2-methoxyethoxy)methoxy]acetophenon (**2**). *R*<sub>f</sub> 0,57 (*B*), 0,58 (*C*). SC (CHCl<sub>3</sub>/MeOH 97:3). IR: 1630 (br.), 1580, 1505, 1430, 1370, 1330, 1255 (br.). IR (Film): 1640–1630, 1580, 1505, 1425, 1370, 1330, 1260–1250. <sup>1</sup>H-NMR: 12,62 (*s*, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, 1OH); 7,65 (*d*, *J* = 8,8, H–C(6)); 6,60 (*d*, *J* = 8,8, H–C(3)); 6,56 (*dd*, *J* = 8,8, 2,4, H–C(5)); 5,30 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 3,84–3,79 (*m*, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>); 3,58–3,53 (*m*, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>); 3,38 (*s*, MeO); 2,56 (*s*, MeCO). <sup>13</sup>C-NMR: 202,42 (*s*, C=O); 164,47, 163,27 (2*s*, C(4), C(2)); 132,11 (*d*, C(6)); 114,42 (*s*, C(1)); 107,81 (*d*, C(5)); 103,43 (*d*, C(3)); 92,71 (*t*, OCH<sub>2</sub>O); 71,19 (*t*, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 67,86 (*t*, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 58,61 (*q*, MeO); 25,85 (*q*, MeCO). EI-MS: 240 (24, M<sup>+</sup>), 165 (22), 164 (13), 137 (41), 135 (17), 123 (11), 90 (17), 89 (100), 65 (18), 60 (26), 59 (98), 45 (62).

4-(Methoxymethoxy)benzaldehyd (**3**). *R*<sub>f</sub> 0,62 (*A*). SC (Hexan/AcOEt 4:1). IR: 1695, 1690 (sh), 1600, 1580, 1510, 1240, 1200, 1160 (sh), 1150, 1110, 1080, 990. <sup>1</sup>H-NMR: 9,91 (*s*, CHO); 7,85 (*dd*, *J* = 8,7, 2,0, H–C(3), H–C(5)); 7,16 (*dd*, *J* = 8,8, 2,0, H–C(2), H–C(6)); 5,26 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 3,50 (*s*, MeO). EI-MS: 166 (33, M<sup>+</sup>), 152 (8), 135 (16), 121 (9), 105 (13), 85 (11), 57 (12), 45 (100). CI-MS: 167 (100, [M + 1]<sup>+</sup>), 166 (8).

2,4-Bis(methoxymethoxy)benzaldehyd (**4**). *R*<sub>f</sub> 0,45 (*A*). SC (CHCl<sub>3</sub>/MeOH 97:3→95:5). Schmp. 47–49°. Sdp. 110°/0,02 Torr (Kugelrohr). IR: 1675, 1600, 1580, 1490, 1450, 1385, 1310, 1255, 1150, 1115, 1075, 1000 (br.).

<sup>3)</sup> Es erwies sich als günstig, H<sub>2</sub>O-freies K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> besonders zu trocknen und fein zu pulverisieren.

H-NMR: 10,35 (s, CHO); 7,81 (*d*, *J* = 8,6, H–C(6)); 6,84 (*d*, *J* = 2,2, H–C(3)); 6,75 (*dd*, *J* = 8,6, 2,2, H–C(5)); 5,29, 5,22 (2s, 2 OCH<sub>2</sub>O); 3,53, 3,49 (2s, 2 MeO). <sup>13</sup>C-NMR: 188,04 (*d*, CHO); 163,37 (s, C(4)); 161,14 (s, C(2)); 129,97 (*d*, C(6)); 120,11 (s, C(1)); 109,32 (*d*, C(5)); 102,51 (*d*, C(3)); 94,56, 94,03 (2*t*, 2 OCH<sub>2</sub>O); 56,35, 56,21 (2*q*, 2 MeO). CI-MS: 271 (6, [*M* + MeOCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 227 (100, [*M* + 1]<sup>+</sup>), 226 (11), 195 (20), 183 (12), 167 (21). EI-MS: 226 (11, *M*<sup>+</sup>), 181 (5), 166 (4), 107 (3), 105 (5), 92 (4), 75 (10), 63 (9), 45 (100).

2,4-Bis[*(2-methoxyethoxy)methoxy*]benzaldehyd (5). *R*<sub>f</sub> 0,26 (A), 0,28 (B), 0,56 (C), 0,66 (D), 0,33 (CHCl<sub>3</sub>/AcOEt 2:1). SC (100 g Kieselgel, Hexan/AcOEt/MeOH 40:10:1→20:10:1). IR: 1680, 1600, 1580, 1495, 1450, 1395, 1255, 1105, 1075, 1000 (br.). <sup>1</sup>H-NMR: 10,33 (s, CHO); 7,79 (*d*, *J* = 8,8, H–C(6)); 6,86 (*d*, *J* = 2,2, H–C(3)); 6,76 (*dd*, *J* = 8,7, 2,2, H–C(5)); 5,36, 5,30 (2s, 2 OCH<sub>2</sub>O); 3,87–3,79 (*m*, 2 MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,58–3,53 (*m*, 2 MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,37, 3,36 (2s, 2 MeO). <sup>13</sup>C-NMR: 187,70 (*d*, CHO); 163,15 (s, C(4)); 160,90 (s, C(2)); 129,67 (*d*, C(6)); 119,90 (s, C(1)); 109,21 (*d*, C(5)); 102,51 (*d*, C(3)); 93,41, 92,81 (2*t*, 2 OCH<sub>2</sub>O); 71,39, 71,14 (2*t*, 2 MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 67,94, 67,73 (2*t*, 2 MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 58,53 (*q*, 2 MeO). EI-MS: 105 (13), 89 (100), 73 (11), 59 (99), 58 (50), 45 (42), 43 (52). CI-MS: 404 (6), 403 (30, [*M* + MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 357 (6), 327 (13), 299 (14), 240 (13), 239 (100), 207 (5), 165 (8), 89 (77). CI-MS (NH<sub>3</sub>): 332 (3, [*M* + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 315 (5, [*M* + H]<sup>+</sup>), 257 (11), 256 (100), 212 (3), 182 (10).

2-Hydroxy-4-(methoxymethoxy)benzaldehyd (30). *R*<sub>f</sub> 0,51 (A). SC (Hexan/AcOEt 5:1→4:1). Schmp. 51–52°. Sdp. ca. 110°/0,01 Torr. IR (KBr): 1660, 1620 (br.), 1580, 1500, 1445, 1350, 1320, 1295, 1220, 1200, 1150, 1115, 1075, 990 (br.). <sup>1</sup>H-NMR: 11,38 (s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, 1 OH); 9,75 (s, CHO); 7,46 (*d*, *J* = 8,6, H–C(6)); 6,66 (*dd*, *J* = 8,6, 2,3, H–C(5)); 6,61 (*d*, *J* = 2,3, H–C(3)); 5,23 (s, OCH<sub>2</sub>O); 3,49 (s, MeO). CI-MS: 184 (9), 183 (100, [*M* + 1]<sup>+</sup>), 182 (10), 167 (5). EI-MS: 182 (9, *M*<sup>+</sup>), 151 (3), 109 (3), 81 (10), 69 (6), 66 (4), 65 (23), 63 (14), 62 (7), 55 (10), 53 (23), 51 (13), 46 (17), 45 (100).

2-Hydroxy-4-[(2-methoxyethoxy)methoxy]benzaldehyd (31). *R*<sub>f</sub> 0,48 (A), 0,86 (C). SC (150 g Kieselgel, Hexan/AcOEt/MeOH 40:10:1→20:10:1). Schmp. 39–40°. IR: 1655, 1630, 1580, 1500, 1450, 1360, 1350, 1290, 1235, 1185, 1160, 1120, 1100, 1080, 1000 (br.). <sup>1</sup>H-NMR: 11,37 (s, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, 1 OH); 9,75 (s, CHO); 7,45 (*d*, *J* = 8,6, H–C(6)); 6,68 (*dd*, *J* = 8,6, 2,2, H–C(5)); 6,62 (*d*, *J* = 2,2, H–C(3)); 5,32 (s, OCH<sub>2</sub>O); 3,84–3,81 (*m*, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,57–3,54 (*m*, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3,38 (s, MeO). <sup>13</sup>C-NMR: 194,43 (*d*, CHO); 164,15, 163,91 (2s, C(2), C(4)); 135,22 (*d*, C(6)); 115,79 (s, C(1)); 108,86 (*d*, C(5)); 103,29 (*d*, C(3)); 92,94 (*t*, OCH<sub>2</sub>O); 71,33 (*t*, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 68,10 (*t*, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 58,83 (*q*, MeO). CI-MS: 227 (9, [*M* + 1]<sup>+</sup>), 151 (11), 89 (100).

5-(Methoxymethoxy)-2,2-dimethyl-2H-1-benzopyran-6-carbaldehyd (33). *R*<sub>f</sub> 0,62 (A). SC (100 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 4:1). IR: 1675 (br.), 1635, 1595, 1570, 1470, 1460, 1370, 1280, 1260, 1160, 1115, 1045. IR (Film): 1690 (sh), 1680, 1635, 1595, 1575, 1465 (sh), 1370, 1280, 1255, 1240, 1210 (br.), 1160, 1115, 1045. <sup>1</sup>H-NMR: 10,15 (s, CHO); 7,66 (*d*, *J* = 8,6, H–C(7)); 6,67 (*d*, *J* = 8,6, H–C(8)); 6,60 (*d*, *J* = 10,2, H–C(4)); 5,69 (*d*, *J* = 10,0, H–C(3)); 5,10 (s, OCH<sub>2</sub>O); 3,59 (s, MeO); 1,47 (s, 2 Me). <sup>13</sup>C-NMR: 188,50 (*d*, CHO); 159,51, 156,92 (2s, C(5), C(8a)); 130,41, 129,82 (2*d*, C(4), C(7)); 122,95 (s, C(6)); 116,14 (*d*, C(8)); 114,46 (s, C(4a)); 113,34 (*d*, C(3)); 101,33 (*t*, OCH<sub>2</sub>O); 77,23 (s, C(2)); 57,81 (*q*, MeO); 27,94 (*q*, 2 Me). CI-MS: 293 (27, [*M* + MeOCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 250 (15), 249 (100, [*M* + 1]<sup>+</sup>), 248 (9), 233 (6), 221 (9), 217 (20), 189 (13).

5-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-2,2-dimethyl-2H-1-benzopyran-6-carbaldehyd (34). *R*<sub>f</sub> 0,35 (A). SC (150 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 4:1→3:1). IR: 1690 (sh), 1675, 1635, 1595, 1570, 1460, 1370, 1280, 1255, 1240, 1160 (br.), 1115, 1045, 955 (br.). <sup>1</sup>H-NMR: 10,12 (s, CHO); 7,62 (*d*, *J* = 8,6, H–C(7)); 6,65 (*d*, *J* = 8,7, H–C(8)); 6,58 (*d*, *J* = 10,0, H–C(4)); 5,66 (*d*, *J* = 10,0, H–C(3)); 5,17 (s, OCH<sub>2</sub>O); 3,90–3,85 (*m*, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,57–3,51 (*m*, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,35 (s, MeO); 1,43 (s, 2 Me). <sup>13</sup>C-NMR: 188,70 (*d*, CHO); 159,63, 156,87 (2s, C(5), C(8a)); 130,47, 129,93 (2*d*, C(4), C(7)); 123,04 (s, C(6)); 116,30 (*d*, C(8)); 114,51 (s, C(4a)); 113,48 (*d*, C(3)); 100,26 (*t*, OCH<sub>2</sub>O); 77,30 (s, C(2)); 71,52 (*t*, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 69,69 (*t*, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 58,97 (*q*, MeO); 28,02 (*q*, 2 Me). CI-MS: 381 (11, [*M* + MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 335 (4), 293 (9, [*M* + 1]<sup>+</sup>), 277 (4), 218 (14), 217 (100), 89 (66).

12. (*E*)-3-[2,4-Bis(methoxymethoxy)phenyl]propensäure-methylester (32). Analog *Exper. 11, Methode B*, wurden 1,38 g (10 mmol) 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 960 mg (40 mmol) NaH und 30 mmol MeOCH<sub>2</sub>Cl umgesetzt und dann 3–5 h bei 60–70° gerührt und aufgearbeitet. Chromatographie (80 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 5:1→4:1) ergab 2,40 g (85%) 32. Farbloses Öl. *R*<sub>f</sub> 0,52 (A). IR: 1705, 1625, 1600, 1570, 1500, 1430, 1395, 1325, 1260, 1150 (br.), 1075, 1000 (br.). <sup>1</sup>H-NMR: 7,96 (*d*, *J* = 16,1, CH=CHCO); 7,45 (*d*, *J* = 8,6, H–C(6)); 6,83 (*d*, *J* = 2,3, H–C(3)); 6,70 (*dd*, *J* = 8,6, 2,3, H–C(5)); 6,33 (*d*, *J* = 16,1, CH=CHCO); 5,24, 5,18 (2s, 2 OCH<sub>2</sub>O); 3,79 (s, COOMe); 3,49, 3,47 (2s, 2 MeO). <sup>13</sup>C-NMR: 167,46 (s, COO); 159,71 (s, C(2)); 156,83 (s, C(4)); 139,19 (*d*, CH=CHCOO); 129,11 (*d*, CH=CHCOO); 117,54 (s, C(1)); 115,74 (*d*, C(6)); 108,92 (*d*, C(5)); 102,84 (*d*, C(3)); 94,16, 93,81 (2*t*, 2 OCH<sub>2</sub>O); 55,75, 55,58 (2*q*, 2 MeO); 50,86 (*q*, COOCH<sub>3</sub>). CI-MS: 283 (100, [*M* + 1]<sup>+</sup>), 282 (11), 253 (10), 252 (7), 251 (46), 227 (13), 221 (6), 207 (15), 183 (14).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Seifert, S. Härtling, A. Porzel, S. Johné, Publikation in Vorbereitung.
- [2] J. B. Harborne, T. J. Mabry, H. Mabry, 'The Flavonoids', Chapman and Hall, London, 1975; J. B. Harborne, T. J. Mabry, 'The Flavonoids. Advances in Research', Chapman and Hall, London, 1982; J. B. Harborne, 'The Flavonoids. Advances in Research since 1980', Chapman and Hall, London, 1988.
- [3] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, 'Protective Groups in Organic Synthesis', 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York, 1991; E. J. Corey, J.-L. Gras, P. Ulrich, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 809.
- [4] S. Antus, L. Farkas, Z. Kardos-Balogh, M. Nógrádi, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 3883.
- [5] A. McKillop, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *43*, 463.
- [6] L. Farkas, Á. Gottsegen, M. Nógrádi, S. Antus, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 305.
- [7] S. E. N. Mohamed, Ph. Thomas, D. A. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 431.
- [8] F. R. Visser, G. A. Lane, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 1705.
- [9] M. Iinuma, M. Mizuno, *Phytochemistry* **1989**, *28*, 681.
- [10] J. L. Ingham, *Phytochemistry* **1977**, *16*, 1279.
- [11] J. L. Ingham, *Z. Naturforsch., C* **1980**, *35*, 384.
- [12] J. L. Ingham, *Z. Naturforsch., C* **1977**, *32*, 1018.
- [13] J. L. Ingham, P. M. Dewick, *Phytochemistry* **1979**, *18*, 1711.
- [14] J. L. Ingham, P. M. Dewick, *Phytochemistry* **1980**, *19*, 2799.
- [15] M. D. Woodward, *Phytochemistry* **1980**, *19*, 921.
- [16] A. Hajós, in 'Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie', 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981, Bd. 4/1d, S. 285-305.
- [17] M. Uchiyama, M. Matsui, *Agric. Biol. Chem.* **1967**, *31*, 1490 (CA: **1968**, *69*, 18 974c); K. Mori, H. Kisida, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 721; *ibid.* **1989**, 35; P. M. Dewick, *Phytochemistry* **1977**, *16*, 93.
- [18] J. L. Ingham, *Phytochemistry* **1976**, *15*, 1489.
- [19] P. M. Dewick, M. J. Steele, *Phytochemistry* **1982**, *21*, 1599.
- [20] J. L. Ingham, K. R. Markham, *Phytochemistry* **1980**, *19*, 1203.
- [21] J. L. Ingham, *Z. Naturforsch., C* **1979**, *34*, 683.
- [22] T. Miyase, A. Ueno, T. Noro, S. Fukushima, *Chem. Pharm. Bull. Jpn.* **1980**, *28*, 1172; Á. Major, M. Nógrádi, B. Vermes, M. Kajtár-Peregy, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 555.
- [23] S. Antus, Á. Gottsegen, M. Nógrádi, *Synthesis* **1981**, 574.
- [24] A. C. Jain, N. K. Nayyar, *Indian J. Chem., Sect. B* **1987**, *26*, 136.
- [25] S. S. Hall, S. D. Lipsky, F. J. McEnroe, A. P. Bartels, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2588; S. S. Hall, F. J. McEnroe, *ibid.* **1975**, *40*, 271; G. H. Small, A. Engmann Minnella, S. S. Hall, *ibid.* **1975**, *40*, 3151.
- [26] J. S. Amato, S. Karady, M. Sletzing, L. M. Weinstock, *Synthesis* **1979**, 970.
- [27] J. K. Makrandi, S. K. Grover, *Indian J. Chem., Sect. B* **1977**, *15*, 752; A. Bellini, P. Venturella, *Ann. Chim. (Rome)* **1958**, *48*, 111; A. Nishinaga, K. Maruyama, H. Ando, R. Sato, T. Mashino, A. Inada, T. Nakanishi, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3171; T. Watanabe, S. Takeda, K. Hosaka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01 242 540, 1989 (CA: **1990**, *113*, 23369t); S. Sato, T. Yanagisawa, M. Chin, K. Hosaka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01 125 320, 1989 (CA: **1990**, *112*, 48807b).
- [28] Y. Komazawa, S. Takeda, K. Hosaka, H. Mitsunashi, T. Watanabe, PCT Int. Appl. WO 88 04 288, 1988 (CA: **1989**, *110*, 23539m).
- [29] S-i. Ayabe, T. Furuya, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 2725.
- [30] R. L. Edwards, I. Mir, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 411.
- [31] A. J. Liepa, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 2545.
- [32] C.-g. Shin, Y. Nakajima, T. Haga, Y. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3917.
- [33] G. Appendino, S. Tagliapietra, G. Cravotto, G. M. Nano, *Gazz. Chim. Ital.* **1989**, *119*, 385.