TOTALSYNTHESE DES DEHYDRONEOTENONS

Carlos A.Weber-Schilling und Hans-Werner Wanzlick Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 5 May 1969; received in UK for publication 13 May 1969)

Dehydroneotenon wurde erstmalig von L.B.Norton und R.Hansberry 1) aus

Pachyrrhizus erosus (Yam beans) isoliert (Compound VI).

L.Crombie und D.A.Whiting 2,3) sowie W.D. Ollis und K.Robinson 3) gelang die Strukturaufklärung im Sinne von $(\underline{5})$. Das Furanoisoflavon $(\underline{5})$ wurde ebenfalls von Crombie et al. 2,3) in das in P.erosus sowie in Neoratanenia(Dolichos) pseudopachyrrhiza vorkommende Furanoisoflavanon (+-)-Neotenon umgewandelt. Unter Anwendung unserer neuen Isoflavonsynthese haben wir Dehydroneotenon und somit auch (+-)-Neotenon erstmalig synthetisiert.

Folgender Weg führte zum Ziel:

$$(CH_{3}SOCH_{2})^{-}Na^{+}$$

$$(CH_{3}SOCH_{2})^{-}Na^{+}$$

$$Me$$

$$(CH_{3}SOCH_{2})^{-}Na^{+}$$

$$Me$$

$$(CH_{3}SOCH_{2})^{-}Na^{+}$$

$$(CH_{3}SOCH_{2})^{-}Na^{+}$$

$$(CH_{2}J_{2}/K_{2}CO_{3})$$

$$(CH_{3}SOCH_{2})^{-}Na^{+}$$

$$(CH_{$$

4.5-Dimethoxy-o-chinon $(\underline{2})^{4}$, das als "vinyloger Oxalester" reagiert, wurde durch das Natriumsalz des Methylsulfinyl-carbanions $^{5)}$ in Dimethylsulfoxyd mit dem Chromanon $(\underline{1})$ zum Natriumsalz des Chinonmethids $(\underline{3})$ kondensiert. Beim Ansäuern isomerisiert das (in anderen Fällen isolierbare) Chinonmethid spontan zum Isoflavon $(\underline{4})$, das so in ca. 63-proz. Ausbeute erhalten wird. Über die interessanten Tautomerieverhältnisse $(\underline{3}) \rightleftharpoons (\underline{4})$ soll später an anderer Stelle berichtet werden.

Die Umwandlung von $(\underline{4})$ in Dehydroneotenon $(\underline{5})$, dessen Identität mit natürlichem Material durch Analyse, Schmelzpunkt $(242^{\circ}, \text{Lit.}241, 242^{\circ})$) IR- $^{6)}$ und NMR - Spektrum, sowie durch massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung gezeigt werden konnte, erfolgte nach im Prinzip bekannten Verfahren.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Schering AG für erfahrene Hilfe.

Literaturverzeichnis

- 1) L.B.Norton, R.Hansberry, J.Am. Chem. Soc. 67, 1609 (1945)
- 2) L.Crombie , D.A. Whiting , Tetrahedron Letters , 801 , (1962)
- 3) L.Crombie, D.A.Whiting, J. Chem. Soc. 1569, (1963)
- 4) H.W.Wanzlick , U. Jahnke , Chem. Ber. 101 , 3744 (1968)
- 5) E.J.Corey , M.Chaykovsky , J.Am. Chem. Soc. 87 , 1345 (1965)
- 6) Herrn Prof. Dr. L.Crombie sind wir für die Überlassung von Vergleichsmaterial und für fachliches Interesse an unserer Untersuchung dankbar.