

Ferdinand Bohlmann und Michael Grenz

## Neue Isopentenyl-acetophenon-Derivate aus *Helianthella uniflora*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

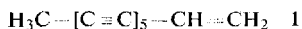
(Eingegangen am 6. August 1969)

Die zum Tribus *Heliantheae* gehörende *Helianthella uniflora* enthält neben Spuren des weitverbreiteten Pentain-ens **1** zahlreiche Acetophenon-Derivate (**2**–**12**), die alle einen Isopentenyl-Rest als Seitenkette oder als Teil von Ringsystemen besitzen. Die Strukturen ergeben sich aus den spektralen Daten. Ihre biogenetischen Beziehungen werden diskutiert.

### New Isopentenyl-acetophenone Derivatives from *Helianthella uniflora*

*Helianthella uniflora* belonging to the tribe *Heliantheae* contains besides traces of the widespread pentayne-enc **1** several acetophenone derivatives all bearing an isopentenyl residue as sidechain or as part of ring systems. The structures are elucidated by their spectral data and the biogenetical relationships are discussed.

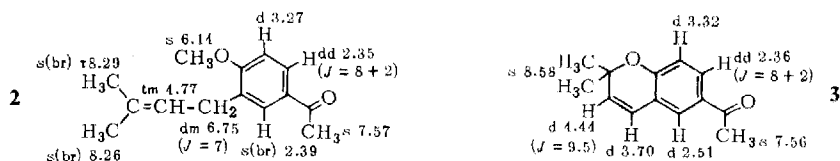
Im Tribus *Heliantheae* ist das Pentain-en **1** weitverbreitet. Die ebenfalls zu diesem Tribus gehörende *Helianthella uniflora* enthält nur Spuren dieses Kohlenwasserstoffs und keine weiteren Acetylenverbindungen. Dafür findet man jedoch in den Wurzeln größere Mengen eines komplexen Gemisches aromatischer Substanzen, die sehr schwer trennbar sind.



Erst nach mehrfacher Säulen- und Dünnschichtchromatographie gelingt schließlich eine Auftrennung in elf verschiedene Verbindungen. Die am wenigsten polare Substanz besitzt die Summenformel  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$  und läßt im IR-Spektrum das Vorliegen eines ungesättigten Ketons erkennen. Das NMR-Spektrum zeigt zwei Methylsingulets bei  $\tau$  7.57 (**3**) und 6.14 (**3**), die einem Methoxyacetophenon-Derivat zugeordnet werden können. Die offensichtlich aromatischen Signale bei  $\tau$  2.35 und 3.27 sind nur mit einem 1.3.4-trisubstituierten Benzolderivat vereinbar. Bei dem dritten Substituenten handelt es sich zweifellos um eine Isopentenyl-Seitenkette. Die relative Stellung der Substituenten folgt aus dem NMR-Spektrum. Das Dublett bei  $\tau$  3.27 ist in seiner Lage nur verständlich, wenn ein *p*-Methoxy-acetophenon-Derivat vorliegt. Entsprechend erscheint das in *o*-Stellung zum Isopentenylrest befindliche Proton als verbreitertes Singulett, bedingt durch die allylische Kopplung mit den Benzylprotonen. Demnach kommt nur die Struktur **2** für das Keton in Betracht.

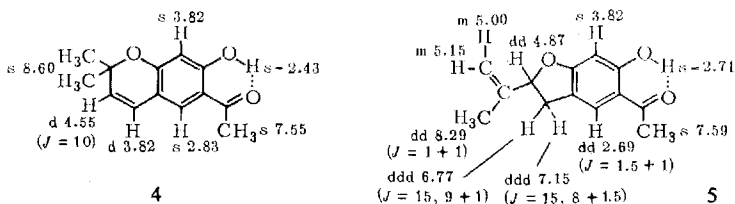
Ein zweites, nur wenig polares Keton zeigt im NMR-Spektrum die charakteristischen Signale eines Dimethylchromens, so daß es die Struktur **3** besitzen muß. Die Stellung der Acetylgruppe ergibt sich wiederum klar aus der Lage und den Kopplungen der aromatischen Protonensignale.

Im Anschluß an **2** und **3** folgt in der Polarität eine gut kristallisierende Verbindung mit einem UV-Maximum bei 346 m $\mu$ . Die positive Eisenchlorid-Reaktion und das IR-Spektrum sind nur mit einer *o*-Hydroxy-acetophenon-Struktur vereinbar. Das

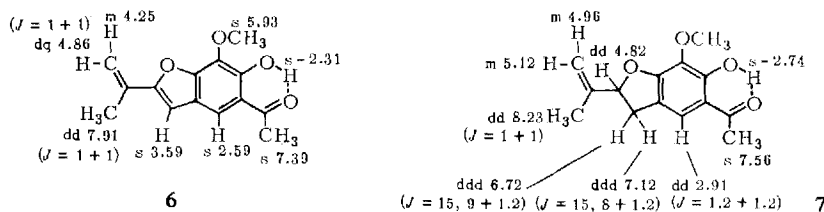


NMR-Spektrum dieses Ketons mit der Summenformel  $C_{13}H_{14}O_3$  zeigt wiederum die typischen Signale eines Dimethylchromens. Auch die Stellung der Substituenten folgt klar aus dem NMR-Spektrum, so daß dieses Keton die Struktur **4** besitzen muß.

Nur etwas polarer als **4** ist ein weiteres *o*-Hydroxy-acetophenon mit der gleichen Summenformel. Nach dem NMR-Spektrum muß es sich bei dieser optisch aktiven Verbindung um ein Cumaranon-Derivat handeln, das eine Isopropenylgruppe trägt. Die benzyliche  $CH_2$ -Gruppe besitzt zwei nicht äquivalente Protonen. Entsprechend beobachtet man zwei Signale mit geminaler Kopplung, die zusätzlich durch Kopplung mit dem Proton am asymmetrischen C-Atom sowie allylisch mit einem aromatischen Proton aufspalten. Demnach muß diesem Keton die Struktur **5** zukommen.



Etwas polarer als **5** sind zwei weitere *o*-Hydroxyketone mit den Summenformeln  $C_{14}H_{14}O_4$  und  $C_{14}H_{16}O_4$ . Beide besitzen nach dem NMR-Spektrum eine *O*-Methylgruppe sowie nur ein aromatisches Proton. Die Verbindung  $C_{14}H_{16}O_4$  zeigt im NMR-Spektrum sehr ähnliche Signale wie **5**, so daß wiederum ein Cumaranon-Derivat vorliegen dürfte. Die Anwesenheit einer Isopropenylgruppe ist ebenfalls aus dem NMR-Spektrum zu entnehmen. Nach partieller Hydrierung beobachtet man entsprechend die Signale einer Isopropylgruppe. Demnach kommt nur die Struktur **7** für das wasserstoffreichere Keton in Betracht. Entsprechend muß für die zweite Verbindung die Struktur **6** angenommen werden. Bedingt durch die Konjugation sind im NMR-Spektrum von **6** die Signale der Isopropenylgruppe zu tieferen Feldern verschoben. Auch die tiefere Lage des *O*-Methyl-Signals ist charakteristisch für Cumarone:

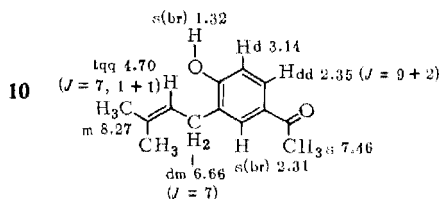
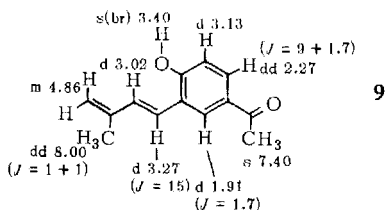
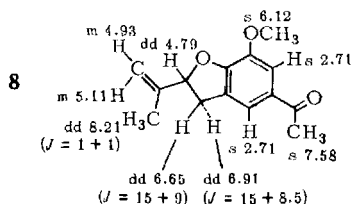


Im Anschluß an **6** und **7** eluiert man drei weitere Verbindungen, die durch Dünnschichtchromatographie trennbar sind. In allen Fällen liegt keine *o*-Hydroxyketon-Gruppierung vor. IR- und NMR-Spektren zeigen jedoch, daß es sich ebenfalls um

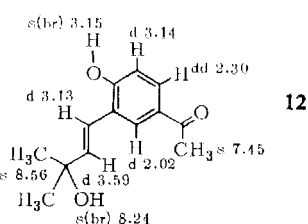
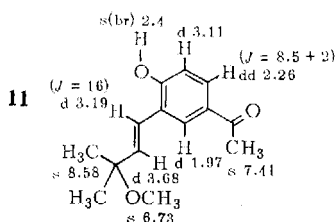
Acetophenon-Derivate handelt. Die am wenigsten polare Substanz ist offenbar wieder ein Cumaranon. Im Vergleich zum NMR-Spektrum von **7** sind jedoch die Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu tieferen Feldern verschoben, und es fehlt die allylische Kopplung mit dem aromatischen Proton. Trotzdem muß die gleiche Substitution bis auf das Fehlen der OH-Gruppe vorliegen, so daß nur die Struktur **8** möglich ist.

Auch die Struktur **9** für das nächste Keton mit der Summenformel  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$  folgt klar aus dem NMR-Spektrum, obwohl nur das Doppeldublett bei  $\tau$  2.27 die 1,3,4-Substitution des Aromaten erkennen läßt, während das Dublett bei 3.13 genau mit dem AB-Quartett der olefinischen Signale zusammenfällt.

Die nächste Verbindung kann nach der Summenformel und dem NMR-Spektrum nur die Struktur **10** besitzen.

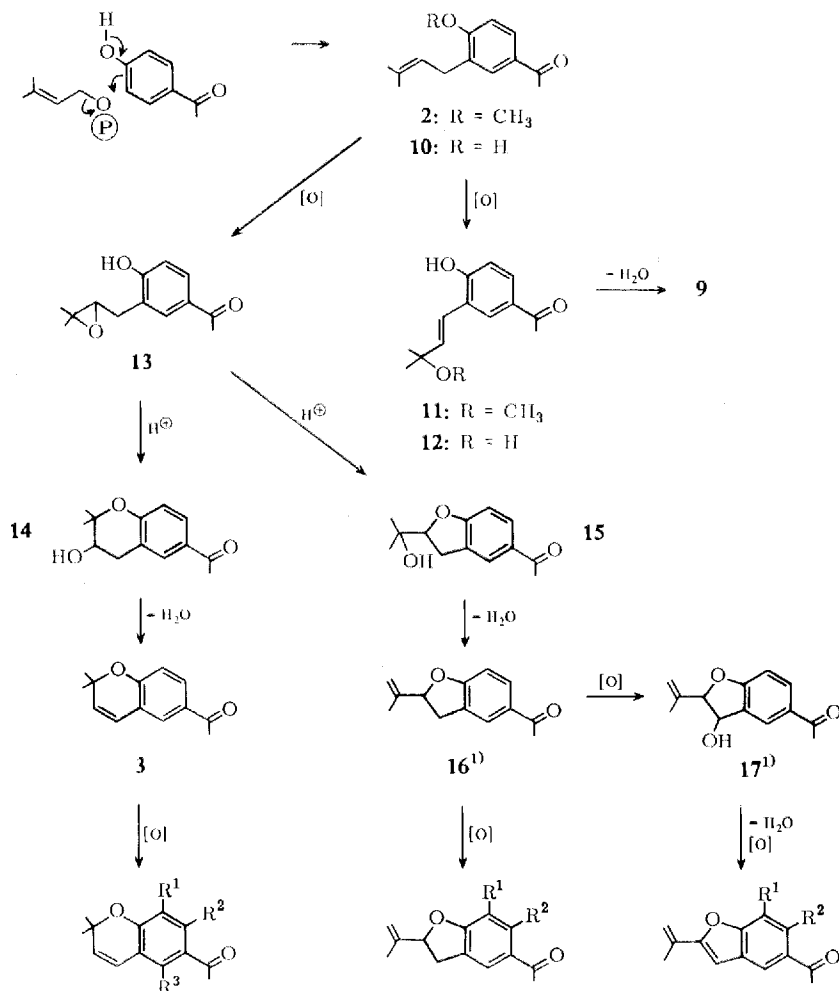


Die polarsten Fraktionen der Rohchromatographie enthalten in kleinen Mengen zwei weitere Phenole, deren Strukturen durch NMR- und Massenspektroskopie geklärt werden können. In beiden Fällen beobachtet man die Signale einer *trans*-disubstituierten Doppelbindung, so daß zusammen mit den übrigen Signalen und den Summenformeln nur die Strukturen **11** und **12** möglich sind:



Betrachtet man die Strukturen der aus *Helianthella uniflora* isolierten Verbindungen, so erkennt man sofort ihre enge biogenetische Verwandtschaft. Alle werden offenbar durch Alkylierung von Hydroxyacetophenonen  $\rightarrow$  wahrscheinlich mit Isopentenylpyrophosphat  $\rightarrow$  gebildet. Durch Folgereaktionen wie weitere Oxydation, Ringschlüsse, Dehydrierung und Methylierung entsteht dann die Vielzahl der beobachteten Verbindungen.

Aus sehr verschiedenen Pflanzen sind bereits einige Naturstoffe mit ähnlichen Strukturen isoliert worden, deren Biogenese sich gut in das folgende Schema einordnen würde:



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
4	H	OH	H
18	H	OCH <sub>3</sub>	H <sup>2)</sup>
19	OH	OH	OCH <sub>3</sub> <sup>3)</sup>
20	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> <sup>4)</sup>

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
5	H	OH
7	OCH <sub>3</sub>	OH
8	OCH <sub>3</sub>	H

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
6	OCH <sub>3</sub>	OH
21	H	H <sup>1)</sup>
22	H	OH <sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> L. H. Zalkow und M. Ghosal, J. org. Chemistry **34**, 1646 (1969); L. H. Zalkow, N. Burke, G. Cabat und E. A. Grula, J. med. Chem. **5**, 1342 (1962).

<sup>2)</sup> L. Bjeldanes und T. Geisman, Phytochem. **8**, 1293 (1969).

<sup>3)</sup> K. Kirby und M. Sutherland, Austral. J. Chem. **9**, 411 (1956).

<sup>4)</sup> S. E. Wright, J. chem. Soc. [London] **1948**, 2005.

<sup>5)</sup> B. Kamthory und A. Robertson, J. chem. Soc. [London] **1939**, 933.

Obwohl die Zwischenstufen **13**–**15** bisher noch nicht isoliert wurden, ist dieses Schema sehr wahrscheinlich, da analoge Verbindungen in der Cumarinreihe bekannt sind, wo an Stelle von *p*-Hydroxy-acetophenon Umbelliferon als Startmolekül fungiert. Nicht sicher ist die Reihenfolge der einzelnen Biogeneschritte. So könnten z. B. die *o*-Hydroxyketone auch direkt aus Resacetophenon gebildet werden.

**18**, der Methyläther von **4**, ist kürzlich aus *Encelia californica* isoliert worden<sup>1)</sup>, die sehr nahe verwandt ist mit *Helianthella*. Außer **18** enthält diese Pflanze noch Euparin (**22**) sowie ein Diketon, das wahrscheinlich durch Abbau aus **22** gebildet wird. Die toxischen Verbindungen **16**, **17** und **21** sind ebenfalls aus einer Composite — *Aloppappus heterophyllus* — isoliert worden<sup>1)</sup>. **22** kommt auch in *Eupatorium*-Arten vor<sup>5)</sup>, während **19** und **20** aus Lauraceen isoliert wurden<sup>3,4)</sup>. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob diese Substanzklasse auch in anderen Compositen vorkommt und somit evtl. chemotaxonomisches Interesse verdient.

Dem ERP-Sondervermögen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Stiftung Volkswagenwerk für das uns zur Verfügung gestellte Massenspektrometer.

### Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl<sub>4</sub> bzw. CHCl<sub>3</sub> mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl<sub>4</sub> bzw. bei **6** und **9**–**12** in CDCl<sub>3</sub> mit dem Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard und die Massenspektren mit dem MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Für die Säulenchromatographie benutzte man Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO<sub>2</sub> PF 254. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden mit dem FP 1 der Firma Mettler bestimmt. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass, sie wurden im C,H,N-Analyzer ausgeführt. Die optischen Drehungen wurden in Äther im Leitz-LEP 1 gemessen.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Helianthella uniflora*: 200 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt (5 g) zunächst grob an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mit Petroläther eluierte man Spuren **1** und anschließend mit 5–10% Ätherzusatz ein Gemisch von **2**–**5**. Ebenfalls mit 10% Ätherzusatz eluierte man 1.7 g **7**, mit Äther/Petroläther (1 : 3) ein Gemisch von **6** und **8**–**10** und mit Äther/5% CH<sub>3</sub>OH **11** und **12**. Die **2**–**5** enthaltenden Fraktionen ergaben nach Lösen in Petroläther kristallisiertes **4**. Die Mutterlauge trennte man durch erneute Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die am wenigsten polaren Fraktionen enthielten ein Gemisch von **2** und **3**, während man anschließend ein Gemisch von **5** mit restlichem **4** eluierte. **2** und **3** bzw. **4** und **5** trennte man durch DC (Äther/Petroläther 1 : 10 bzw. Äther/Petroläther 1 : 4). Mit Äther/Petroläther (1 : 1) ließ sich durch mehrfache DC auch das Gemisch von **6** und **8**–**10** sowie mit Äther **11** und **12** auftrennen. Man erhielt schließlich je 60 mg **2** und **3**, 1.5 g **4**, 100 mg **5**, 55 mg **6**, 1.7 g **7**, 30 mg **8**, 45 mg **9**, 30 mg **10**, 20 mg **11** und 10 mg **12**. Aus den oberirdischen Teilen (500 g) isolierte man nach Chromatographie und DC nur 40 mg **2**.

*4-Methoxy-3-[isopenten-(2)-yl]-acetophenon (2)*: Farbloses Öl, Sdp.<sub>0.05</sub> 90°.

UV: λ<sub>max</sub> 266.5, 253.5, 218 mμ (ε = 12700, 12800, 18000).

IR: PhCO— 1687/cm.

MS: M<sup>+</sup> 218.131 (100%) (Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 218.131); — CH<sub>3</sub> 203 (85), — COCH<sub>3</sub> 175 (64).

**2,4-Dinitro-phenylhydrazon:** Rote Kristalle aus  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ , Schmp. 161–162°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  391.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 25000$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$  (398.4) Ber. C 60.29 H 5.57 N 14.07 Gef. C 59.92 H 5.48 N 14.16

**2,2-Dimethyl-6-acetyl-2H-chromen („Desmethoxy-encecalin“)** (3): Farbloses Öl, Sdp.<sub>0.05</sub> 95°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  323.5, 310, 279.5, 254, 245, 219 m $\mu$  ( $\epsilon = 4200, 4500, 6850, 19500, 20000, 6500$ ).

IR:  $\text{PhCO}$  1685;  $\text{>C=C<}$  1645/cm.

MS:  $\text{M}^+$  202.098 (19%) (Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$  202.099); –  $\text{CH}_3$  187 (100); 187 –  $\text{CH}_3\text{CO}$  144.

**2,4-Dinitro-phenylhydrazon:** Rote Kristalle aus  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ , Schmp. 230–232° (Zers.).

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  393 m $\mu$  ( $\epsilon = 23600$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5$  (382.4) Ber. C 59.68 H 4.75 N 14.66 Gef. C 59.03 H 4.66 N 14.66

**7-Hydroxy-2,2-dimethyl-6-acetyl-2H-chromen („Desmethyl-encecalin“)** (4): Gelbe Kristalle aus Petroläther, Schmp. 77°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  346, (279), 256, 233, (255) m $\mu$  ( $\epsilon = 5500, 6200, 34500, 17900, 13200$ ).

IR: *o*-Hydroxyketon 3400–2800, 1645/cm.

MS:  $\text{M}^+$  218 (22); –  $\text{CH}_3$  203 (100); 203 –  $\text{CH}_3\text{CO}$  160 (31), –  $\text{H}_2\text{O}$  185 (7).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (218.2) Ber. C 71.54 H 6.46 Gef. C 71.81 H 6.55

**6-Hydroxy-2-isopropenyl-5-acetyl-cumaranon („Dihydroeuparin“)** (5): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 69°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  326.5, 278.5, 241.5, 235, 218, 213 m $\mu$  ( $\epsilon = 8900, 13300, 12200, 12100, 18900, 19400$ ).

IR: *o*-Hydroxyketon 3400–2700, 1645/cm.

MS:  $\text{M}^+$  218 (80); –  $\text{CH}_3$  203 (100), –  $\text{CH}_3\text{CO}$  175 (60); 203 –  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  161 (26), –  $\text{CH}_3\text{CO}$  160 (28).

$$[\alpha]_{25}^{\lambda} = \frac{578}{-50} \quad \frac{546}{-58.6} \quad \frac{436}{-119} \quad \frac{405 \text{ m}\mu}{-158^\circ} \quad (c = 1.56)$$

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (218.2) Ber. C 71.54 H 6.46 Gef. C 71.19 H 6.51

**6-Hydroxy-7-methoxy-2-isopropenyl-5-acetyl-cumaron („Methoxyeuparin“)** (6): Gelbe Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 95–96°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  364, 268, 233 m $\mu$  ( $\epsilon = 3300, 31500, 10100$ ).

IR: *o*-Hydroxyketon 3400–2700, 1645/cm.

MS:  $\text{M}^+$  246 (100); –  $\text{CH}_3$  231 (43), –  $\text{H}_2\text{O}$  228 (8); 231 –  $\text{CO}$  203 (7), –  $\text{H}_2\text{O}$  213 (7); 213 –  $\text{CO}$  185 (4).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.05 H 5.77

**Acetat:** Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 96°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (283), 256.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 17300, 30300$ ).

IR:  $\text{PhOAc}$  1775;  $\text{PhCO}$  1695/cm.

NMR:  $\text{CH}_3\text{CO}$  – s 7.55 (3); –  $\text{OCOCH}_3$  s 7.70 (3);  $\text{OCH}_3$  s 5.86 (3); 4-H s 2.52 (1); 3-H s 3.47 (1);  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$  dd 7.91 (3) ( $J = 1 + 1$  Hz), m 4.30 (1), m 4.85 (1).

MS:  $\text{M}^+$  288 (1); –  $\text{CO}$  260 (10), –  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$  246 (10); 260 –  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  218 (100); 246 –  $\text{CH}_3$  231 (9); 218 –  $\text{CH}_3$  203 (80); 203 –  $\text{CO}$  175 (65).

**6-Hydroxy-7-methoxy-2-isopropenyl-5-acetyl-cumaranon („Dihydromethoxyeuparin“)** (7): Gelbliches Öl, Sdp.<sub>0.05</sub> 120°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (330), 288.5, (241), 223.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 5000, 14100, 10000, 17700$ ).

IR: *o*-Hydroxyketon 3400–2800, 1640/cm.

MS:  $M^+$  248 (100); --  $CH_3$  233 (86); --  $CH_2O$  218 (35); --  $OCH_3$  217 (23); 233 --  $CH_2O$  203 (83); 203 --  $CHO$  174 (55).

$$[\alpha]_{25}^{\lambda} = \frac{578}{-18.5} \quad \frac{546}{-22.5} \quad \frac{436 \text{ m}\mu}{-57.4^{\circ}} \quad (c = 3.9)$$

$C_{14}H_{16}O_4$  (248.3) Ber. C 67.71 H 6.50 Gef. C 67.82 H 6.71

**2,4-Dinitro-phenylhydrazon:** Rote Kristalle aus  $CHCl_3/CH_3OH$ , Schmp. 205 - 207° (Zers.).

UV:  $\lambda_{\max}$  391 m $\mu$  ( $\epsilon = 24000$ ).

MS:  $M^+$  428.133 (Ber. für  $C_{20}H_{20}N_4O_7$  428.133).

50 mg 7 in 10 cm Äther hydrierte man mit 50 mg *Palladium/Bariumsulfat* (5proz.) bis zur Aufnahme von 1 Moläquiv.  $H_2$ . Das Hydrierungsprodukt destillierte man i. Vak., Sdp.<sub>0.05</sub> 120°.

NMR:  $(CH_3)_2CH - d$  9.04 (3) ( $J = 7$  Hz),  $d$  8.97 (3) ( $J = 7$ ),  $m$  8.09 (1); 2-H ddd 5.55 (1) ( $J = 9, 8 + 7$ ); 3-H ddd 6.90 (1) ( $J = 15, 9 + 1$ ) und ddd 7.21 (1) ( $J = 15, 8 + 1$ ); 4-H dd 2.93 (1) ( $J = 1 + 1$ );  $CH_3CO -$  7.58 (3);  $-OH$  s - 2.76 (1);  $-OCH_3$  s 6.18 (3).

**7-Methoxy-2-isopropenyl-5-acetyl-cumaranon** („*Methoxy-tremeton*“) (8): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 68 - 69°.

UV:  $\lambda_{\max}$  283, 236, 230, 210 m $\mu$  ( $\epsilon = 12100, 13500, 13800, 16700$ ).

IR:  $PhCO -$  1685/cm.

MS:  $M^+$  232.110 (77) (Ber. für  $C_{14}H_{16}O_3$  232.110); --  $CH_3$  217 (70), --  $CH_2O$  202 (4); 217 --  $CO$  189 (8); 189 --  $CH_3OH$ ; (?) 157 (100); 157 --  $CO$  129 (70).

**4-Hydroxy-3-[3-methyl-butadien-(1,3)-yl]-acetophenon** (9): Gelbliche Kristalle aus Äther, Schmp. 137 - 138°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (343), (327), (278), 264 m $\mu$  ( $\epsilon = 2400, 8500, 20700, 37100$ ).

IR:  $-OH$  3600;  $PhCO -$  1685, 1660;  $-CH=CH-C=CH_2$  1600, 970, 890/cm.

MS:  $M^+$  202.099 (63) (Ber. für  $C_{13}H_{14}O_2$  202.099); --  $CH_3$  187 (100); 187 --  $CO$  159 (73), --  $H_2O$  169 (6), --  $CH_3CO$  144 (32); 159 --  $H_2O$  141 (18), --  $CO$  131 (12).

**4-Hydroxy-3-[isopenten-(2)-yl]-acetophenon** (10): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 93 - 94°.

UV:  $\lambda_{\max}$  267.5, 219 m $\mu$  ( $\epsilon = 13800, 17400$ ).

IR:  $-OH$  3600;  $PhCO -$  1680/cm.

MS:  $M^+$  204.115 (90) (Ber. für  $C_{13}H_{16}O_2$  204.115); --  $CH_3$  189 (100), --  $(CH_3)_2C=CH -$  149 (85), --  $CHO$  175 (4); 189 --  $CO$  161 (30); 161 --  $CO$  133 (50).

**4-Hydroxy-3-[3-methoxy-trans-isopenten-(1)-yl]-acetophenon** (11): Farblose Kristalle aus Äther, Schmp. 124°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (311), 271, 246 m $\mu$  ( $\epsilon = 3300, 13800, 30000$ ); in  $CH_3OH/\text{Äther}$  (1:1) + 1%  $NaOH$ :  $\lambda_{\max}$  330 m $\mu$  ( $\epsilon = 18200$ ).

IR:  $-OH$  3600;  $PhCO -$  1675; *trans*- $CH=CH$  982/cm.

MS:  $M^+$  234.125 (0.2) (Ber. für  $C_{14}H_{18}O_3$  234.1256); --  $CH_3$  219 (7), --  $CH_3OH$  202 (11); 219 --  $CH_3OH$  187 (100); 187 --  $CO$  159 (0.4); 159 --  $CH_3$  144 (1).

**4-Hydroxy-3-[3-hydroxy-trans-isopenten-(1)-yl]-acetophenon** (12): Nicht völlig rein erhaltene Substanz.

UV:  $\lambda_{\max}$  270, 247 m $\mu$ .

IR:  $-OH$  3600;  $PhCO -$  1670/cm.

MS:  $M^+$  220.111 (25) (Ber. für  $C_{13}H_{16}O_3$  220.110); --  $H_2O$  202 (23); 202 --  $CH_3$  187 (100.)