

Inhaltsstoffe der *Cneoraceen*, IV¹⁾

Chromone und Coumarine aus *Cneorum pulverulentum*

Albert Mondon* und Harald Callsen

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, D-2300 Kiel, Olshausenstr. 40/60

Eingegangen am 21. November 1974

Aus Rinde, Holz und Blättern von *C. pulverulentum* werden die Cneorum-Chromone C bis H mit den Strukturen **7a**, **3a**, **7d**, **9a**, **3c** und **5** und Cneorum-Coumarin B (**10b**) isoliert. Synthesen der Chromone **2b**, **3b** und eine Partial-Synthese für **7d** aus **7a** werden beschrieben.

Extractives from *Cneoraceae*, IV¹⁾

Chromones and Coumarins from *Cneorum pulverulentum*

From the bark, wood and leaves of *C. pulverulentum*, the Cneorum-chromones C–H (formulae **7a**, **3a**, **7d**, **9a**, **3c**, and **5** respectively), and Cneorum-coumarin B (formula **10b**) have been isolated. Syntheses of the chromones **2b**, **3b** and a partial synthesis of **7d** from **7a** are described.

Die Blätter von *C. pulverulentum* (Vent.) und *C. tricoccum* L. enthalten die Chromone A (**1**) und B (**2b**), über die wir schon in vorangehenden Mitteilungen berichtet haben^{1,2,3)}. Beide Verbindungen wurden auch von González und Mitarbb.^{4,5)} aus den genannten Pflanzen isoliert und in der Struktur aufgeklärt. Nach dem Vorkommen in *Spathelia*-Arten erhielten sie von Taylor und Mitarbb.^{6,7)} die Namen Spatheliabischromen und 10-(3,3-Dimethylallyl)-spatheliachromen.

Inhaltsstoffe aus Rinde und Holz

Die Inhaltsstoffe aus Rinde und Holz von *C. pulverulentum* haben eine andere Zusammensetzung als die der Blätter. Zur Übersicht wird ein Methylenchlorid-Extrakt bereitet und auf Kieselgelplatten mit Fluoreszenzindikator und Äther als Laufmittel aufgetrennt; Tab. 1 zeigt das Ergebnis der Analyse nach R_F -Werten geordnet.

Die rotanfärbenden Sesterterpene des Blätterextraktes¹⁾ sind nur ganz schwach erkennbar. Auffallend ist der stark blau fluoreszierende Fleck für Cneorum-Coumarin-A (**10a**), dessen Isolierung aus den Blättern schon beschrieben wurde¹⁾; daneben treten noch weitere blau fluoreszierende Flecke geringerer Intensität auf.

¹⁾ III. Mitteil.: A. Mondon, H. Callsen und P. Hartmann, Chem. Ber. 108, 1989 (1975), vorstehend.

²⁾ A. Mondon, H. Callsen, P. Hartmann, G. Cuno und C. H. Andersen, Chem. Ber. 108, 934 (1975).

³⁾ A. Mondon und U. Schwarzmaier, Chem. Ber. 108, 925 (1975).

⁴⁾ A. G. González, J. P. Castañeda und B. M. Fraga, An. Quim. 68, 447 (1972) [C. A. 77, 161986f (1972)].

⁵⁾ A. G. González, B. M. Fraga und R. Torres, An. Quim. 70, 91 (1974) [C. A. 80, 130490x (1974)].

⁶⁾ D. R. Taylor und J. A. Weight, Rev. Latinoamer. Quim. 2, 84 (1971) [C. A. 75, 129961s (1971)].

⁷⁾ V. G. Box und D. R. Taylor, Phytochemistry 12, 956 (1973).

Tab. 1. DC-Analyse eines Methylenchlorid-Extraktes aus Rinde und Holz von *C. pulverulentum* an Kieselgel (PF 254) mit Äther als Laufmittel

R_F -Wert	(a)	Nachweis (b)	(c)	Substanz
0.92	rot	—	—	—
0.88	braun	—	Löschung	—
0.85	braun	—	Löschung	Chromon-B
0.80	rotviolett	—	—	β -Sitosterol
0.69	braun	—	Löschung	Chromon-C
0.49	—	blau	blau	—
0.44	—	blau	blau	Cumarin-A
0.24	gelb	gelb	Löschung	Chromon-A
0.15	—	blau	blau	—
0.06	—	blau	blau	—

(a) Konz. Schwefelsäure.

(b) Fluoreszenz im langwelligen UV-Licht.

(c) Fluoreszenz im kurzwelligen UV-Licht.

Die stark hervortretenden Flecke mit den R_F -Werten 0.85 und 0.69 fehlen im Chromatogramm des Blätterextraktes¹⁾; der gelbe Fleck bei 0.24 ist für Chromon-A typisch.

Präparative Auftrennung der Inhaltsstoffe aus Rinde und Holz

Der Methylenchlorid-Extrakt aus Rinde und Holz wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Äther-Gemischen steigenden Äthergehaltes aufgetrennt. Eine mit reinem Petroläther eluierbare Alkan-Fraktion fehlt; es folgen mehrere Fraktionen mit wachsartigem oder öligem Rückstand, die keine kristallinen Substanzen liefern. Fraktion 6 enthält nach der DC-Analyse zwei Stoffe, ein Hauptprodukt mit dem R_F -Wert 0.85, das durch Schichtchromatographie gereinigt und aus Hexan kristallin erhalten wird. Die Verbindung ist ein Chromon und wurde als zweiter Stoff dieser Gruppe Cneorum-Chromon-B benannt²⁾. Das Nebenprodukt der Fraktion 6 wird durch Schwefelsäure rot angefärbt und ist ein Terpen³⁾.

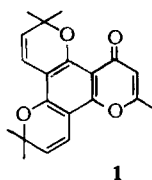
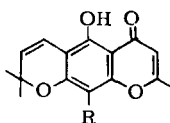
Die beiden folgenden Fraktionen bestehen noch aus komplexen Gemischen, erst Fraktion 9 enthält wieder einen einheitlichen Stoff mit dem R_F -Wert 0.69, der aus Äther in blaßgelben Nadeln kristallisiert. Auch hier liegt ein Chromon vor, das als Cneorum-Chromon-C eingereiht wird. Aus Fraktion 11 gewinnt man die Hauptmenge an Cumarin-A, während in 10 noch ein Gemisch aus 9 und 11 vorliegt, das schichtchromatographisch getrennt wird. Aus Fraktion 12 isoliert man schließlich Cneorum-Chromon-A. Die folgenden Fraktionen lieferten keine definierten Produkte mehr.

Die Ausbeuten an Chromon-A, -B, -C und Cumarin-A betragen 0.40, 0.13, 0.61 und 0.28%, bezogen auf lufttrockene Droge. Im Gegensatz zu den Blättern mit Chromon-A als Hauptvertreter¹⁾ ist in den Zweigen Chromon-C vorherrschend.

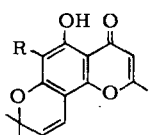
³⁾ Über die als Terpen-X bezeichnete Substanz wird später berichtet.

Synthese der isomeren Chromone **2b** und **3b**

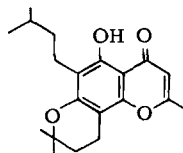
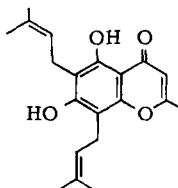
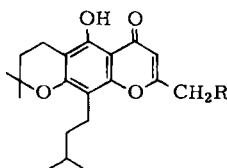
Über die Strukturaufklärung von Chromon-B durch Spektren wurde berichtet^{3,4)}; zur Sicherung der Struktur **2b** führten wir einen indirekten chemischen Beweis an²⁾, waren aber bemüht, die linear und angular anellierte Chromone **2b** und **3b** zum unmittelbaren Vergleich synthetisch darzustellen. Das nach *Jain* und Mitarbb.⁹⁾ bereitete zweifach prenylierte Chromon **5** liefert beim Erhitzen in Benzol mit 2,3-Dichlor-5,5-dicyan-*p*-benzochinon¹⁰⁾ zwei cyclische Isomere, von denen eines mit natürlichem Chromon-B in allen Eigenschaften übereinstimmt. Das andere wird durch katalytische Hydrierung unter Aufnahme von zwei Moläquiv. Wasserstoff in das bekannte²⁾ Hexahydrochromon-A (**4**) übergeführt, so daß für dieses die angular Struktur **3b**, für das zuerst genannte die lineare Struktur **2b** bewiesen ist. *Taylor* und Mitarbb.⁷⁾ erwähnen zwar das Vorkommen von **3b** in *Spathelia*-Arten, machen aber keine chemischen Angaben über dieses Chromon.

**1**

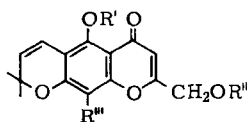
	R
2a	H
b	-CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂
c	-CH=CH-C(CH ₃)=CH ₂



	R
3a	H
b	-CH ₂ -CH=C(CH ₃) ₂
c	-CH=CH-C(CH ₃)=CH ₂

**4****5**

	R
6a	H
b	OH



	R'	R''	R'''
7a	H	H	CH ₂ -CH=C(CH ₃) ₂
b	H	Ac	CH ₂ -CH=C(CH ₃) ₂
c	Ac	Ac	CH ₂ -CH=C(CH ₃) ₂
d	H	H	CH ₂ -CH-C(CH ₃) ₂ OH OH
e	Ac	Ac	CH ₂ CH-C(CH ₃) ₂ AcO OH

⁹⁾ A. C. Jain, P. Lal und T. R. Seshadri, *Indian J. Chem.* **7**, 1072 (1969).

¹⁰⁾ Analogvorschrift zu A. C. Jain, V. K. Khanna, P. Lal und T. R. Seshadri, *Indian J. Chem.* **8**, 480 (1970), und A. C. Jain, *Tetrahedron* **26**, 1977 (1970).

Die auf dem neuen Syntheseweg dargestellte Verbindung **4** schmilzt bei 116.5–117.5°C, wie früher angegeben²⁾; wir hatten schon erwähnt, daß von Cham und Mitarbb.¹⁾ für das gleichstrukturierte Hexahydro-deoxysorbifolin der Schmp. 96–97°C gefunden wurde, und vermuteten, daß der Unterschied in den Schmelzpunkten durch Kristallmodifikationen bedingt sei. Auffallend ist nun, daß auch für das Tetrahydroderivat **6a** von González und Mitarbb.⁴⁾ der Schmp. 118°C und von uns der Schmp. 80–81°C²⁾ gefunden wird. Zur Klärung sind die IR-Spektren unserer Hydrierungsprodukte **4** und **6a** in Abb. 1 wiedergegeben; im Gegensatz zu den sehr ähnlichen NMR-Spektren unterscheiden sich die IR-Spektren in charakteristischer Weise.

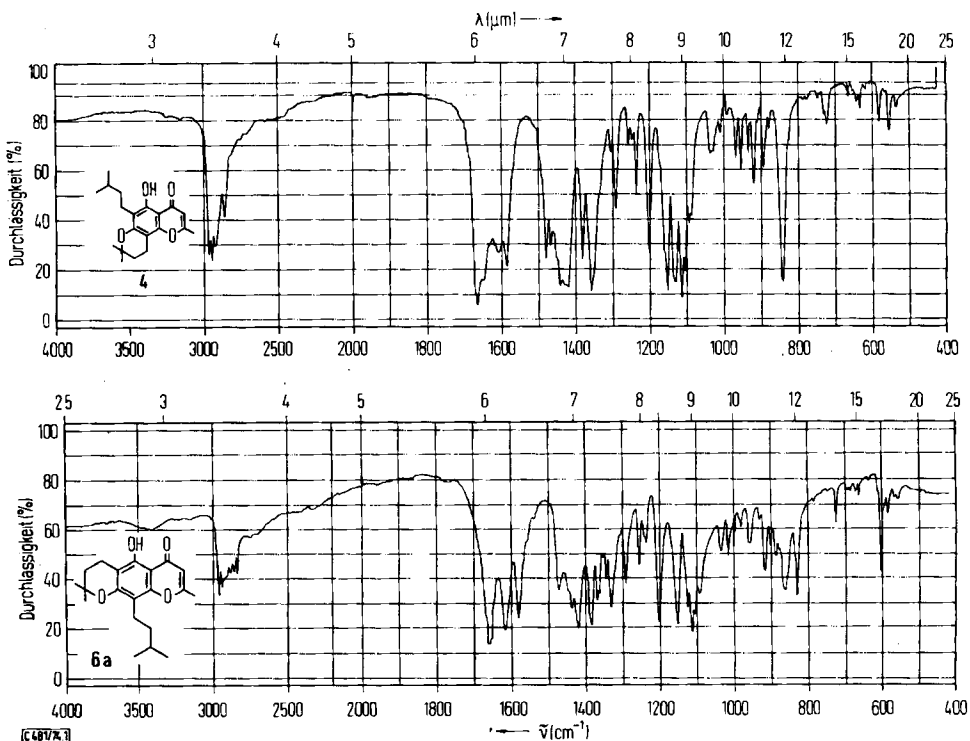


Abb. 1. IR-Spektren der Hydrierungsprodukte **4** und **6a** in KBr

Cneorum-Chromon-C

Chromon-C hat ein dem Chromon-B ähnliches NMR-Spektrum¹²⁾; es fehlt das Signal der Methylgruppe am Chromonring, an dessen Stelle ein verbreitertes Singulett bei 4.55 ppm und ein austauschbares Proton tritt. Auch findet man das Signal von 3-H um 0.37 ppm nach tieferem Feld verschoben; danach sollte Chromon-C eine CH_2OH -Gruppe an C-2 tragen und der Formulierung **7a** entsprechen.

¹⁾ W. R. Cham, D. R. Taylor und C. R. Willis, J. Chem. Soc. C 1967, 2540.

¹²⁾ Alle NMR-Spektren gelten für δ (ppm) in CDCl_3 und TMS als innerem Standard.

Zum Strukturbeweis wird Chromon-C mit Triphenylphosphindibromid in das Bromid und dieses mit Triphenylphosphin in das zugehörige Phosphoniumsalz umgewandelt. Die Spaltung des Salzes mit Sodalösung führt zu **2b**, wodurch die lineare Struktur **7a** für Chromon-C bewiesen ist. Durch Acetylierung erhält man die kristallinen Acetate **7b** und **7c**, durch katalytische Hydrierung das Tetrahydroderivat **6b**.

Nach der DC-Analyse in Tab. 1 vermuteten wir, daß das Drogenholz noch weitere Inhaltsstoffe enthält, die bei der ersten präparativen Auftrennung, zu der nur eine geringe Menge Material zur Verfügung stand, nicht gefaßt wurden.

Wir verwendeten zur zweiten Extraktion eine größere Menge Drogenholz anderer Herkunft und perkolierten erschöpfend mit Chloroform. Der stark eingeeengte Extrakt wurde an Kieselgel/Aktivkohle (1 : 1) vorgereinigt und in der gleichen Säule an Kieselgel mit Chloroform und steigenden Mengen Methanol aufgetrennt. Unter den neuen Bedingungen verändern sich die Laufeigenschaften der Stoffe, so erscheint Chromon-A jetzt vor Chromon-C. Die Ausbeuten an den Hauptchromonen A, B, C und Cumarin-A betragen 0,44, 0,15, 0,58 und 0,18 % – bezogen auf lufttrockene Droge – und unterscheiden sich von den oben angegebenen nicht wesentlich. Die im folgenden beschriebenen neuen Chromone und ein unbekanntes Cumarin sind nur in geringen Mengen anwesend.

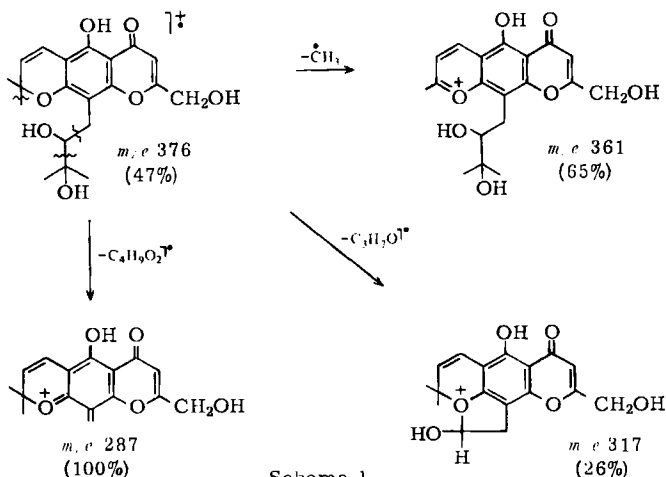
Cneorum-Chromon-D

Bei der Säulenchromatographie folgt auf Chromon-B mit etwas kleinerem R_F -Wert Chromon-D der Summenformel $C_{15}H_{14}O_4$. Die Verbindung liefert ein Monoacetat und stimmt nach Schmelzpunkt und Spektren mit Alloptaeroxylin (**3a**)¹³ überein, dessen Synthese wir kürzlich beschrieben haben²⁾.

González und Mitarbb.⁴⁾ haben die Verbindungen **7a** und **3a** ebenfalls isoliert.

Cneorum-Chromon-E

Eine stark polare Verbindung $C_{20}H_{24}O_7$ erscheint bei der Säulenchromatographie in der vorletzten Fraktion, sie erhält den Buchstaben E. Mit Acetanhydrid in Pyridin wird ein Triacetat mit freier tertiärer OH-Gruppe gebildet. Nach dem NMR-Spektrum des



Chromons konnte ein Abkömmling von **7a** vorliegen, bei dem anstelle des Olefinprotons der Seitenkette ein Multiplett für ein Proton neben einer OH-Gruppe bei 3.40 ppm auftritt; da die geminalen Methylgruppen der Seitenkette als Singulett erscheinen, muß die bei der Acetylierung frei bleibende tertiäre OH-Gruppe an C-3 der Seitenkette stehen. Der Test mit Bleitetraacetat auf vicinale OH-Gruppen ist positiv. Die sich daraus ergebende Strukturformel **7d** wird durch das Massenspektrum gestützt (Schema 1).

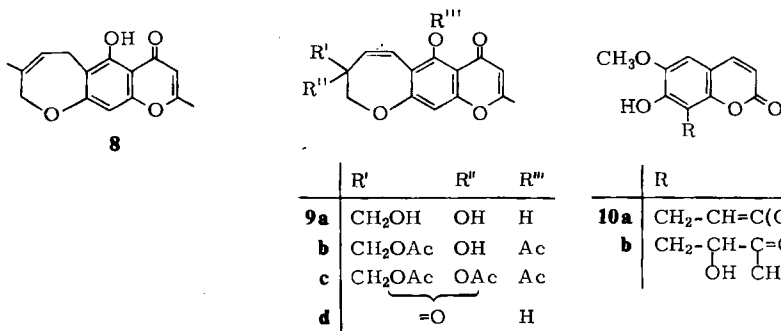
Chromon-E-triacetat erhält jetzt Formel **7e**. Zum Strukturbeweis wird die Verbindung **7d** aus **7a** durch *cis*-Hydroxylierung mit Natriumchlorat und katalytischen Mengen Osmiumtetroxid dargestellt. Das durch Partialsynthese gewonnene Chromon stimmt nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit natürlichem Chromon-E überein.

Cneorum-Chromon-F

Eine stärker polare Verbindung $C_{15}H_{14}O_6$ wird bei der Säulenchromatographie aus der Fraktion vor Chromon-E isoliert. Nach dem IR-Spektrum mit Banden bei 1650, 1620 und 1580 cm^{-1} scheint ebenfalls ein Chromon vorzuliegen, das den Buchstaben F erhält.

Das Chromon hat zwei Sauerstoffatome mehr als Spatheliachromen **2a**^{2,6)} oder Alloptaeroxylin **3a**^{2,13)}. Nach dem positiven Gibbs-Test handelt es sich um ein Phenol mit freier *p*-Stellung vom Typus **2a**. Das NMR-Spektrum hat drei mit Deuteriumoxid austauschbare Protonen, so daß neben der Phenolgruppe noch zwei weitere OH-Gruppen vorhanden sind.

Im NMR-Spektrum ist das Signal einer OH-Gruppe bei 4.78 ppm zu einem Triplet mit $J = 6\text{ Hz}$ aufgespalten und korrespondiert mit dem Dublett einer Methylengruppe bei 3.33 ppm mit gleicher Kopplungskonstante. Da die anderen OH-Gruppen als Singulett erscheinen, muß eine tertiäre OH-Gruppe neben der phenolischen anwesend sein. Dieser Befund wird auch durch die Acetylierung bestätigt, bei der unter normalen Bedingungen ein Diacetat gebildet wird. Die Methylengruppe des primären Alkohols erscheint jetzt als Singulett bei 4.26 ppm; in ähnlicher Weise wandert das zur Phenolacetatgruppe *p*-ständige Proton bis 6.96 ppm nach tieferem Feld. Unter verstärkten Bedingungen liefert Chromon-F auch ein Triacetat, ohne daß eine weitere Acetatverschiebung zu beobachten wäre, dadurch ist die tertiäre Stellung der dritten OH-Gruppe erneut bestätigt.

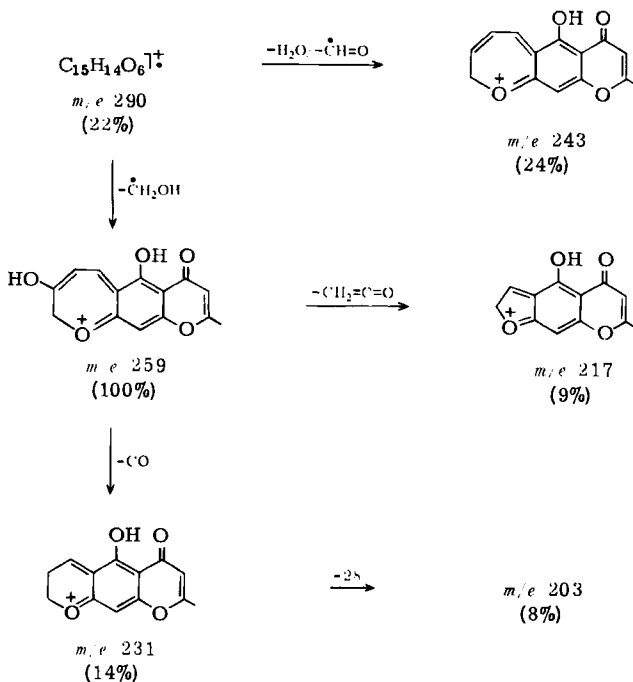


¹³⁾ F. M. Dean und D. A. H. Taylor, J. Chem. Soc. C 1966, 114.

Im NMR-Spektrum von Chromon-F findet man Signale für drei Vinylprotonen, aber kein Signal für geminale Methylgruppen eines Chromenringes; statt dessen liegt ein AB-System als doppeltes Dublett zentriert bei 3.87 und 4.32 ppm mit $J = 12$ Hz vor, das einer Methylengruppe zwischen einem tertiären C-Atom und einem Äthersauerstoff zuzuordnen ist.

Chromon-F besitzt eine ungewöhnliche Siebenringstruktur wie sie zuerst im Arbeitskreis von Taylor^{13,14)} für Ptaeroxylin **8** nachgewiesen wurde. Die zusätzlichen OH-Gruppen stehen vicinal, entsprechend der Formulierung **9a**. Beweisend ist die Spaltung mit Perjodsäure unter Bildung des α,β -ungesättigten Ketons **9d**, dessen Vinylprotonen der konjugierten Doppelbindung als Dubletts zentriert bei 6.38 und 7.75 ppm mit $J = 12.5$ Hz erscheinen; die Methylengruppe neben dem Äthersauerstoff wird jetzt zum Singulett bei 4.26 ppm. Das UV-Spektrum von **9d** hat ein intensives langwelliges Maximum bei 330 nm. Die beiden Acetate von Chromon-F erhalten die Formeln **9b** und **9c**.

Das Massenspektrum von **9a** liefert folgende Fragmente:



Auch **9b** liefert im Massenspektrum das Fragment m/e 259 als Basispek.

Nach Abschluß der Arbeit fanden wir, daß die Chromone **9a** und **9d** schon von Taylor und Mitarbb.¹⁵⁾ aus *Ptaeroxylon obliquum* isoliert und als Ptaeroglykol und Ptaeroxylon bezeichnet sind. Die in der vorläufigen Mitteilung angegebenen Daten stimmen mit den unsrigen überein.

¹⁴⁾ I. T. Eshiett und D. A. H. Taylor, J. Chem. Soc. C 1968, 481.

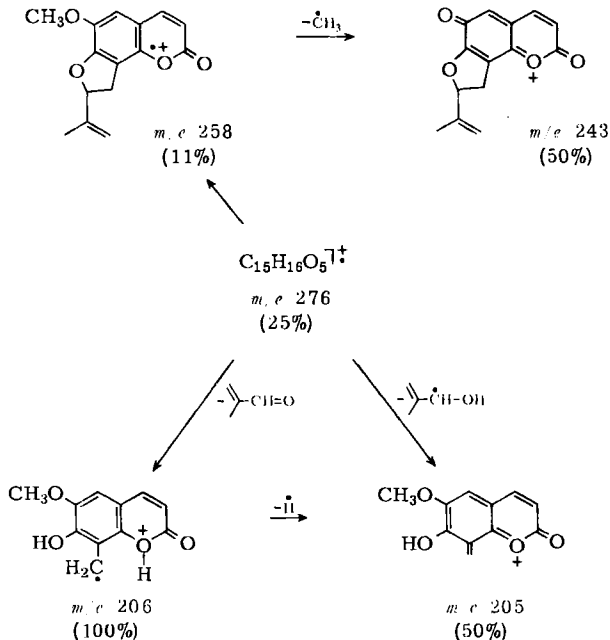
¹⁵⁾ F. M. Dean, B. Parton, N. Somvichien und D. A. H. Taylor, Tetrahedron Lett. 1967, 3459.

Cneorum-Cumarin-B

Durch Schichtchromatographie wird von Chromon-C ein Stoff der Summenformel $C_{15}H_{16}O_5$ abgetrennt, dessen IR-Spektrum mit Banden bei 1700 , 1608 und 1573 cm^{-1} auf ein Cumarin-Derivat hinweist¹⁶⁾. Auch im NMR-Spektrum wird die Struktur eines α -Pyrons durch Dubletts der Olefinprotonen bei 6.25 und 7.62 ppm mit $J = 10\text{ Hz}$ angezeigt. Das UV-Spektrum hat intensive Maxima bei 209 und 346 nm und entspricht dem Spektrum des Cumarins **10a**¹⁾. Das neue Derivat hat eine zusätzliche OH-Gruppe, deren austauschbares Proton im NMR-Spektrum bei 2.2 ppm nachweisbar ist. Im IR-Spektrum liegt eine schmale Bande bei 3440 und eine breite bei 3140 cm^{-1} vor, zusätzlich die Phenolbande bei 1260 und bei 1060 cm^{-1} die Bande für einen sekundären Alkohol in Allylstellung mit α -Verzweigung¹⁷⁾.

Der Basispeak des Massenspektrums zeigt den Verlust von α -Methylacrolein an, so daß eine Seitenkette $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ am aromatischen Ring wahrscheinlich ist. Eine Bestätigung liefert das NMR-Spektrum mit Signalen eines ABX-Systems für die Gruppierung $\text{ArCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ und einer anschließenden Isopropenylgruppe.

Da der Gibbs-Test negativ ist, kann dem Cumarin-B unter Berücksichtigung der starken Wasserstoffbrücke die Struktur **10b** zugeordnet werden. Das Massenspektrum mit folgenden Fragmenten stützt die Formulierung:



¹⁶⁾ **10a** hat Banden bei 1709 , 1608 und 1575 cm^{-1} , vgl. l. c.¹⁾.

¹⁷⁾ K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy, S. 31, Holden-Day, San Francisco 1962.

Neue Chromone aus den Blättern

Mit weiterentwickelter Technik für die Extraktion und das Auftrennungsverfahren¹⁸⁾ gelang es, die bisher nur in Rinde und Holz aufgefundenen Chromone B und D auch aus den wenig ergiebigen unpolaren Fraktionen der Blätter zu isolieren¹⁹⁾. Die bessere Auftrennung wurde durch Eluieren mit Chloroform nach der Gradientenmethode mit steigenden Mengen Methanol erzielt. Zwei Fraktionen, die unmittelbar vor Chromon-B anfallen, enthalten die unbekanntenen Chromone-G und -H, letzteres mit Terpen-X (s. o.) als Begleiter.

Cneorum-Chromon-G

Das neue Chromon hat die Summenformel $C_{20}H_{20}O_4$ und ist mit Chromon-A 1 isomer. Sein IR-Spektrum zeigt Banden für ein γ -Pyron bei 1650, 1607 und 1583 cm^{-1} . Im NMR-Spektrum findet man bei 13.7 ppm das Signal eines austauschbaren Protons einer stark chelierten Phenolgruppe. Auffallend sind auch die Dubletts für die Olefinprotonen eines Chromenringes, zentriert bei 5.59 und 6.58 ppm mit $J = 10\text{ Hz}$. Chromon-G kann sich von dem linear oder angular anellierten Grundgerüst **2a** oder **3a** ableiten, die Entscheidung liefert auch hier wieder die katalytische Hydrierung. Die Verbindung nimmt in Methanol mit Platin drei Moläquiv. Wasserstoff auf unter Bildung eines Hexahydroderivates vom Schmp. $116.5 - 117.5^\circ\text{C}$, das nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum mit Hexahydrochromon-A (**4**) übereinstimmt. Chromon-G leitet sich daher vom Alloptaeroxylin **3a** ab und hat die Struktur **3c**.

Für das Massenspektrum von Chromon-G ist das Molekül-Ion $m/e\ 324$ als Basispeak und das durch Abspaltung eines Methylradikals entstehende Fragment-Ion $m/e\ 309$ (95%) charakteristisch.

González und Mitarbb.⁴⁾ beschreiben ein isomeres Chromon **2c** vom Schmp. 168 bis 174°C mit dem Hydrierungsprodukt **6a** vom Schmp. $118 - 119^\circ\text{C}$. Die spektroskopischen Daten der UV-, IR- und NMR-Spektren weichen von denen für **3c** ab. Unklar bleiben die unterschiedlichen Schmelzpunktangaben für **6a** (s. o.).

Cneorum-Chromon-H

Das zuletzt isolierte Chromon-H ist bekannt, aber bisher in der Natur nicht aufgefunden. Es stimmt in seinen Eigenschaften mit dem Synthesechromon **5** nach Jain und Mitarbb.⁹⁾ überein und darf ebenso wie **3c** als biogenetische Vorstufe der Cneorum-Chromone gelten.

Mit der Beschreibung des letzten Chromons schließt der erste Teil unserer Untersuchungen über die Inhaltsstoffe der *Cneoraceen* ab.

Für die botanische Zuordnung der *Cneoraceen* zeichnen sich zwei Richtungen ab. Die eine weist auf eine Verwandtschaft mit den *Rutaceen* hin und wird durch das überwiegende Auftreten von Chromon-A, identisch mit Spatheliabischromen, und dessen biogenetische Vorstufen Chromon-G und -H bestimmt; hinzu kommen die dem Spatheliachromen nahestehenden Chromone-B, -C und -E. In der anderen Richtung bestehen durch das Auftreten der Chromone-D und -F und der Cumarine-A und -B Beziehungen zu den in Südafrika heimischen, hartholzliefernden Bäumen *Ptaeroxylon obliquum* und *Cedrelopsis grevei*. Auch die von González und Mitarbb.²⁰⁾ in *C. tricoccum* nachgewiesenen Methyl-

¹⁸⁾ Vgl. den exp. Teil.

¹⁹⁾ Vgl. I. c. ¹⁾ die Fraktionen C_1 bis C_{14} im exp. Teil.

²⁰⁾ A. G. González, B. M. Fraga und O. Pino, *Phytochemistry* **13**, 2305 (1974).

äther des Alloptaeroxylinis und Ptaerochromenols weisen in dieselbe Richtung. Der Nachweis des Oxepinringes in Chromon-F ist taxonomisch signifikant, da Chromone in der Natur viel seltener auftreten als Cumarine und solche mit Siebenring bisher nur im Holz der genannten Bäume aufgefunden wurden. Auch das Auftreten von Cedrelopsin in *C. pulverulentum* ist in diesem Zusammenhang wahrscheinlich kein Zufall.

Nach Willis²¹⁾ sind die Arten *Ptaeroxylon* und *Cedrelopsis* zwischen den *Meliaceen* und *Rutaceen* einzuordnen, auch ist von anderen Autoren eine besondere Familie der *Ptaeroxyloaceen* vorgeschlagen worden²²⁾. Die *Cneoraceen* nehmen danach eine Mittelstellung zwischen den *Rutaceen* und *Ptaeroxyloaceen* ein.

Die Übereinstimmung der Inhaltsstoffe von *C. tricoccum* und *C. pulverulentum* ist auffallend, so daß aus taxonomischer Sicht kein Grund für die Umbenennung der Kanarischen Spezies in *Neochamaelea pulverulenta* besteht; wir bevorzugen daher die alte Nomenclatur *Cneorum pulverulentum*.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die stete Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden im Mikrochemischen Laboratorium, Kronach, von Frau I. Beetz durchgeführt. — UV: Lösungen in Methanol. — IR: KBr-Preßlinge. — NMR: 60 MHz, Lösungen in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard²³⁾.

Extraktion von Drogenholz

A. 100 g gemahlene Drogenholz²⁴⁾ werden mit 3 Liter Methylenchlorid perkoliert. Die stark eingeeengte gelbbraune Lösung wird an wenig Kieselgel adsorbiert und das Material auf eine vorbereitete Kieselgelsäule aufgetragen. Man eluiert mit Petroläther/Äther-Gemischen steigenden Äthergehalts (3, 6, 12, 24, 50 und 80% Äther), zuletzt mit reinem Äther. Der Verlauf der Trennung wird durch DC-Analyse verfolgt (Kieselgel, Petroläther/Äther 1 : 1) und das Eluat in 12 Fraktionen unterteilt:

Fraktion	Menge (mg)	Aussehen	Konsistenz
1	682	hellgelb	wachsartig
2	115	hellgelb	ölig
3	1006	hellgelb	ölig
4	1075	hellgelb	ölig
5	243	hellgelb	wachsartig
6	673	hellgelb	wachsartig
7	564	hellgelb	wachsartig
8	885	grünbraun	zähflüssig
9	593	gelb	teilkristallin
10	376	hellgelb	glasig
11	281	hellgelb	glasig
12	520	gelb	glasig

²¹⁾ J. C. Willis, A Dictionary of the Flowering Plants and Ferns, Eight Ed., Cambridge University Press 1973.

²²⁾ Vgl. R. Darnley Gibbs, Chemotaxonomy of Flowering Plants, Bd. 2, S. 658 und 1050, McGill-Queen's University Press, Montreal und London 1974.

²³⁾ Vgl. dazu I. c. ^{1, 2)} allgemeine Angaben zum exp. Teil.

²⁴⁾ Sammlung Januar 1967, Umgebung von Vallehermoso, Gomera.

Aus den Fraktionen 1 bis 5, 7 und 8 wurden keine kristallinen Stoffe isoliert, eine nähere Untersuchung steht noch aus. Die übrigen Fraktionen ergaben Chromon-A, -B, -C und Cumarin-A in den im allgem. Teil angegebenen Ausbeuten. Terpen-X ist eine i. Vak. destillierbare Flüssigkeit.

B. 500 g gemahlenes Drogenholz²⁵⁾ werden mit 6 Liter Chloroform perkoliert. Der auf ca. 500 ml eingeeengte Extrakt wird an 100 g Kieselgel adsorbiert und das Material auf eine Chromatographiesäule (100 × 7 cm) gegeben, die mit Kieselgel und am oberen Ende zusätzlich mit einer 5 cm hohen Schicht Kieselgel/Aktivkohle (1 : 1) beschickt ist. Man eluiert mit Chloroform, dem nach der Gradientenmethode steigende Mengen Methanol (0 bis 10%) zugemischt werden.

Die Eluate unterteilt man nach DC-Analyse (Kieselgel, Chloroform/5% Methanol) in 11 Fraktionen. Aus dem Rückstand der einzelnen Fraktionen werden die reinen Stoffe entweder durch direkte Kristallisation oder durch PSC an Kieselgel erhalten:

Fraktion	Verbindung	Ausb. (mg) direkt u. PSC	Laufmittel PSC
1	unpolare und wachsartige Stoffe ^{a)}		—
2	Terpen-X ^{b)}	— 830	} Äther/Hexan (1 : 1)
	Chromon-B ^{c)}	— 115	
3	Chromon-B	483 + 134	Äther/Hexan (1 : 1)
4	Chromon-D ^{c)}	82 —	—
5	Cumarin-A ^{d)}	755 + 155	Äther/Hexan (2 : 1)
6	Chromon-A ^{d)}	1840 + 370	Essigester
7	Chromon-C ^{d)}	2130 + 250	Äther
8	Chromon-C	— 520	} Äther
	Cumarin-B ^{d)}	— 43	
9	Chromon-F ^{e)}	48 —	—
10	Chromon-E ^{e)}	82 —	—
11	polare Stoffe ^{a)}	— —	—

^{a)} Nicht untersucht. ^{b)} I. Vak. destilliert. ^{c)} Aus Äther/Hexan. ^{d)} Aus Äther. ^{e)} Aus Äthanol.

Modifizierte Auftrennung der unpolaren Stoffe aus Drogenblättern¹⁹⁾

(1) Eine Chromatographiesäule (Ø 10 cm) wird mit 100 g Kieselgel, danach mit 200 g einer 1 : 1-Mischung Kieselgel/Aktivkohle und zuletzt mit 1 kg fein gemahlener und in Benzol aufgeschlämmter Drogenblätter beschickt. Man perkoliert mit 8 Liter Benzol/5% Methanol und erhält ein gelbes bis rotbraunes Filtrat, das frei von Chlorophyll ist.

(2) Das Filtrat wird i. Vak. unter Erwärmen bis 50°C auf etwa 1 Liter eingeeengt und zur Entfernung der Wachsfraktion mit 100 ml einer gesättigten methanol. Harnstofflösung versetzt. Zur Kristallisation läßt man über Nacht im Kühlschrank stehen, saugt die Einschlußverbindung ab und gewinnt durch Einengen der Lösung auf die Hälfte noch eine weitere Menge Kristalliat, die mit der ersten Fraktion vereinigt wird (1.0).

Fraktion	Volumen in ml	Hauptbestandteile nach DC
2.1	1000	unpolare Stoffe
2.2	800	Cumarin-A, Terpen-A bis -D, Chromon-A
2.3	400	Terpen-C und -D, Chromon-A
2.4	400	Sterol-B, polare Stoffe

²⁵⁾ Sammlung Februar 1973, Barranco del Infierno, Teneriffa.

(3) Das Filtrat (2.0) wird durch Einengen i. Vak. an 50 g Kieselgel adsorbiert und das Material auf eine vorbereitete Säule (\varnothing 6 cm) mit 300 g Kieselgel aufgetragen. Zur Grobtrennung eluiert man bei großer Tropfgeschwindigkeit mit Benzol/5% Methanol.

(4) Auftrennung der Fraktion (2.1): Nach Adsorption an wenig Kieselgel wie beschrieben, trennt man an einer Kieselgelsäule (100 \times 7 cm) und eluiert mit Chloroform, dem nach der Gradientenmethode steigende Mengen Methanol (0–10%) zugemischt werden. Man unterteilt nach DC-Analyse in 6 Fraktionen, die durch PSC an Kieselgel mit Hexan/Äther (3:1 bis 2:1) noch weiter gereinigt werden. In folgender Übersicht sind die Fraktionen für SC und PSC, die Inhaltsstoffe und die Ausbeuten angegeben:

SC-Fraktion	Inhaltsstoff	PSC-Fraktion	Ausb. (mg)
2.1.1	unpolare Stoffe (Wachse)	—	—
2.1.2	Chromon-G	2.1.2.1	52
2.1.3	Terpen-X	2.1.3.1	310
	Chromon-H	2.1.3.2	20
2.1.4	Chromon-B	2.1.4.1	220
2.1.5	Chromon-D	2.1.5.1	43
2.1.6	Sterol-A	2.1.6.1	183

(5) Die Auftrennung der Inhaltsstoffe aus den Fraktionen 1.0, 2.2, 2.3 und 2.4 wird durch SC und PSC in bekannter Weise vorgenommen. Die Übersicht gibt die prozentuale Ausbeute für das hier beschriebene modifizierte Trennverfahren im Vergleich mit den Ausbeuten des vorangehenden Trennverfahrens¹⁾:

Inhaltsstoff	Ausb. (%) (a) ²⁵⁾	Ausb. (%) ¹⁾ (b) ²⁴⁾
n-Alkan	0.26	0.125
Wachsester	0.12	0.07
n-Alkanol	0.065	0.056
Chromon-A	0.64	0.32
Cumarin-A	0.007	0.022
Sterol-A	0.018	0.042
Sterol-B	0.021	0.005
Terpen-A	0.014	0.009
Terpen-B	0.007	0.013
Terpen-C	0.064	0.025
Terpen-D	0.156	0.048

Bei der neuen Trennung beträgt der Anteil von Chromon-A an der Gesamtmenge isolierter Inhaltsstoffe wiederum fast 45%. Bei Cumarin-A, Sterol-A und Terpen-B ist die Ausbeute um die Hälfte und mehr vermindert, bei Chromon-A, Sterol-B, Terpen-C und Terpen-D dagegen um das zwei- bis vierfache erhöht. Die wechselnde Zusammensetzung der Inhaltsstoffe von Drogen ist bekannt und hier offenbar durch den Standort bedingt.

*Cneorum-Chromon-C*²⁶⁾ (5-Hydroxy-8-hydroxymethyl-2,2-dimethyl-10-(3-methyl-2-butenyl)-2H,6H-benzo[1,2-b:5,4-b']dipyran-6-on, 7a): Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 143–144°C (aus

²⁶⁾ Vgl. l. c. ⁴⁾.

Äther. — UV: λ_{\max} 206 nm (log ϵ 4.28), 225 (4.29), 247.5 (4.13), 280 (4.53), 324.5 (3.67). — IR: 3300 (OH), 1665, 1635, 1570, 1560 cm^{-1} . — NMR: Phenol-OH δ 12.5 ppm s, CH_2OH 3.4 breit (beide Signale austauschbar mit D_2O), 4-H 6.70 d ($J = 10$ Hz), 7-H 6.35 s, 3-H 5.60 d ($J = 10$ Hz), 2'-H 5.15 t ($J = 7.5$ Hz), CH_2OH 4.55 s, 1'-H₂ 3.32 d ($J = 7.5$ Hz), 2-(CH_3)₂ 1.78 und 1.65 s, 3'-(CH_3)₂ 1.45 s. — MS: M^+ m/e 342 (65%), 327 (100), 299 (21), 287 (12).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (342.2) Ber. C 70.16 H 6.48 Gef. C 70.10 H 6.48

Acetylierung von Chromon-C: Eine Lösung von 170 mg (0.5 mmol) **7a** in 2 ml Pyridin und 1 ml Acetanhydrid wird 40 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Man reinigt durch PSC (Kieselgel, Äther/n-Hexan 1 : 1) und erhält:

Monoacetat 7b: Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 105°C (aus n-Hexan); Ausb. 32 mg (17%). — UV: λ_{\max} 207 nm (log ϵ 4.29), 227.5 (4.29), 246 (sh), 282.5 (4.50), 328.5 (3.63). — IR: 1755 (Acetat), 1668, 1630, 1596 cm^{-1} . — NMR: Phenol-OH δ 12.7 ppm (austauschbar mit D_2O), 4-H 6.71 d ($J = 10$ Hz), 7-H 6.20 s, 3-H 5.60 d ($J = 10$ Hz), 2'-H 5.17 t ($J = 7.5$ Hz), CH_2OAc 4.97 s, 1'-H₂ 3.35 d ($J = 7.5$ Hz), Acetat 2.16 s, 2-(CH_3)₂ 1.78 und 1.67 s, 3'-(CH_3)₂ 1.45 s. — MS: M^+ m/e 384 (41%), 369 (100), 341 (12.5), 328 (7).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (384.4) Ber. C 68.73 H 6.29 Gef. C 69.36 H 6.47
mit 0.15 mol Kristallhexan Ber. C 69.14 H 6.57

Diacetat 7c: Farblose Nadeln vom Schmp. 94–96°C (aus Methanol/Wasser); Ausb. 138 mg (65%). — UV: λ_{\max} 207 nm (log ϵ 4.34), 231.5 (4.34), 267 (4.57), 330.5 (3.87). — IR: 1767 und 1755 (Acetat), 1652, 1632, 1602 cm^{-1} . — NMR: 4-H δ 6.50 ppm d ($J = 10$ Hz), 7-H 6.15 s, 3-H 5.75 d ($J = 10$ Hz), 2'-H 5.20 t ($J = 7.5$ Hz), CH_2OAc 4.97 s, 1'-H₂ 3.45 d ($J = 7.5$ Hz), Phenolacetat 2.43 s, Acetat 2.17 s, 2-(CH_3)₂ 1.80 und 1.68 s, 3'-(CH_3)₂ 1.47 s. — MS: M^+ m/e 426 (9%), 384 (53), 369 (100), 341 (13.5), 329 (7.5).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_7$ (426.2) Ber. C 67.59 H 6.15 Gef. C 67.46 H 6.19

Tetrahydrochromon-C (6b): 51 mg (0.3 mmol) **7a** werden in 5 ml Methanol mit PtO_2 nach Adams hydriert. Man gewinnt blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 95–96°C (aus Methanol/Wasser); Ausb. 40 mg (78%). — UV: λ_{\max} 209 nm (log ϵ 4.49), 228 (sh), 258 (sh), 262 (4.35), 304 (3.96), 333 (sh). — IR: 3300 (OH), 1670, 1620, 1572 cm^{-1} . — NMR: 7-H δ 6.33 ppm s, CH_2OH 4.57 s, 4-H₂ 2.70 t ($J = 6.5$ Hz), 1'-H₂ 2.65 t ($J = 8$ Hz), 3-H₂ 1.80 t ($J = 6.5$ Hz), 2-(CH_3)₂ 1.35 s, 3'-(CH_3)₂ 0.93 d ($J = 5.5$ Hz), 3H + OH 1.7–1.1 m; Phenol-OH nicht sichtbar. — MS: M^+ m/e 346 (85%), 327 (5), 303 (6), 291 (32), 289 (82), 247 (7), 233 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (346.2) Ber. C 69.34 H 7.57 Gef. C 68.92 H 7.52

Umwandlung von 7a in 2b: 262 mg Triphenylphosphin in 50 ml absol. Benzol werden mit Brom bis zur leichten Gelbfärbung versetzt. Man fügt zur Lösung 655 mg Triphenylphosphin und 342 mg (1 mmol) **7a** hinzu, rührt 15 min bei Raumtemp. und nach Zugabe von 50 ml 2 N Na_2CO_3 weitere 10 min. Zur Aufarbeitung wird mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und die Benzolschicht über Natriumsulfat getrocknet. Man trennt durch PSC (Kieselgel, Petroläther/Äther 3 : 1) Triphenylphosphinoxid und überschüss. Triphenylphosphin ab und kristallisiert das Reaktionsprodukt aus n-Hexan, Ausb. 277 mg (85%). Die Verbindung stimmt nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit Cneorum-Chromon-B^{2,3)} (**2b**) überein.

Cneorum-Chromon-D²⁷⁾ (5-Hydroxy-2,8,8-trimethyl-4H,8H-benzo[1,2-b:3,4-b']dipyran-4-on, 3a): Gelbe Prismen vom Schmp. 154–156°C. Der Naturstoff stimmt mit dem Syntheseprodukt²⁾ in allen Eigenschaften überein.

²⁾ Vgl. Alloptaerocylin I. c. ¹³⁾.

3a-Acetat: Schmp. 148–150°C (aus n-Hexan). – IR: 1770 (Phenolacetat), 1650, 1628, 1600, 1570 cm^{-1} . – NMR: 2-CH₃ δ 2.39 ppm s, 8-(CH₃)₂ 1.48 s, Acetat 2.31 s.

Cneorum-Chromon-E (10-(2,3-Dihydroxy-3-methylbutyl)-5-hydroxy-8-hydroxymethyl-2,2-dimethyl-2H,6H-benzo[1,2-b:5,4-b']dipyrano-6-on, **7d**): Schmp. 225–228°C (aus Äthanol). – UV: λ_{max} 225 nm (log ϵ 4.25), 248 (4.12), 279 (4.51), 327 (sh). – IR: 1665, 1620, 1580 cm^{-1} . – NMR ([D₆]-DMSO): 4-H δ 6.61 ppm d (J = 10 Hz), 7-H 6.26 s, 3-H 5.78 d (J = 10 Hz), Phenol-OH 5.75 s (austauschbar mit D₂O), CH₂OH 4.45 d (J = 6 Hz), CH₂OH 3.96 d (J = 6 Hz) (austauschbar), 3'-OH 4.06 s (austauschbar), 2'-OH und 2'-H 3.6–3.2 m (1 H austauschbar), 1'-H₂ 2.75 m, 2-(CH₃)₂ 1.45 s, 3'-(CH₃)₂ 1.20 s. – MS: M⁺ m/e 376 (47%), 361 (65), 317 (26), 287 (100).

C₂₀H₂₄O₇ (376.4) Ber. C 63.82 H 6.43 Gef. C 63.86 H 6.55

Triacetat 7e: Nach chromatographischer Reinigung nur als Harz erhältlich. – NMR: 4-H 6.49 ppm d (J = 10 Hz), 7-H 6.15 s, 3-H 5.75 d (J = 10 Hz), 2'-H 5.16 mc, CH₂OAc 5.00 s, 1'-H₂ 3.1 mc, Phenolacetat 2.43 s, 3'-OH 2.3 breit (austauschbar mit D₂O), 2-(CH₃)₂ 1.80 und 1.51 s, 3'-(CH₃)₂ 1.32 und 1.30 s.

Partialsynthese von 7d: 342 mg (1 mmol) Chromon-C (**7a**) in 40 ml Tetrahydrofuran (THF) werden mit einer Lösung von 120 mg Natriumchlorat in 15 ml Wasser versetzt. Man fügt dann 3 ml einer 1proz. Lösung von Osmiumtetroxid in THF hinzu und läßt 40 h bei Raumtemp. stehen. Nach Verdünnen mit 100 ml Essigester wird mit Wasser gewaschen und die organische Phase mehrmals unter Zugabe von frischem Essigester zur Trockene abgedampft. Man kristallisiert wiederholt aus Äthanol und erhält Kristalle vom Schmp. 225–228°C; Ausb. 109 mg (29%). Die Verbindung stimmt nach Schmp. und IR-Spektrum mit natürlichem Chromon-E (**7d**) überein.

Cneorum-Chromon-F (5,8-Dihydroxy-8-hydroxymethyl-2-methyl-4H,9H-pyrano[3,2-h][1]benzoxepin-4-on²⁸⁾, **9a**): Nadeln vom Schmp. 222–226°C (aus Äthanol) mit positivem Gibbs-Test. – UV: λ_{max} 216 nm (log ϵ 4.18), 270 (4.58), 332 (3.72). – IR: 1650, 1620, 1580 cm^{-1} . – NMR ([D₆]-DMSO): 6-H δ 6.69 ppm d (J = 13 Hz), 11-H 6.58 s, 3-H 6.25 s, 7-H 5.85 d (J = 13 Hz), Phenol-OH 5.10 s (austauschbar mit D₂O), CH₂OH 4.78 t (J = 6 Hz), 9-H_a 4.32 d (J = 12 Hz), 9-H_b 3.87 d (J = 12 Hz), 8-OH 3.5 s (austauschbar), CH₂OH 3.33 d (J = 6 Hz), 2-CH₃ 2.39 s. – MS: M⁺ m/e 290 (22%), 259 (100), 243 (24), 231 (14), 217 (9), 203 (8).

C₁₅H₁₄O₆ (290.3) Ber. C 62.07 H 4.86 Gef. C 62.24 H 4.93

Diacetat 9b: Schmp. 169–171°C (aus Äther). – UV: λ_{max} 254 nm (log ϵ 4.71), 3.17 (3.63). – IR: 3340 (OH), 1775 und 1740 (Acetat), 1642, 1601 cm^{-1} . – NMR: 11-H δ 6.96 ppm s, 6-H 6.68 d (J = 13 Hz), 3-H 5.99 s, 7-H 5.96 d (J = 13 Hz), CH₂OAc 4.26 s, 9-H₂ 4.24 dd (J = 12 Hz), 8-OH 2.75 mc breit (austauschbar mit D₂O), Phenolacetat 2.48 s, 2-CH₃ 2.31 s, Acetat 2.21. – MS: M⁺ m/e 374 (5%), 331 (24), 259 (100).

C₁₉H₁₈O₈ (374.3) Ber. C 60.96 H 4.85 Gef. C 60.40 H 4.70

Triacetat 9c: Nach chromatographischer Reinigung nur als Harz erhältlich. – NMR: 11-H δ 6.97 ppm s, 6-H 6.79 d (J = 13 Hz), 7-H 6.26 d (J = 13 Hz), 9-H₂ 4.51 dd (J = 12 Hz), CH₂OAc 4.48 mc, Phenolacetat 2.49 s, 2-CH₃ 2.32 s, CH₂OAc 2.12 s, 8-OAc 2.08 s.

Abbau zu 5-Hydroxy-2-methyl-4H,9H-pyrano[3,2-h][1]benzoxepin-4,8-dion²⁹⁾ (9d): Eine Lösung von 20 mg (0.069 mmol) **9a** in 6 ml Äthanol wird mit einer Lösung von 100 mg Perjodsäure in 2 ml Wasser versetzt. Nach 6 h verdünnt man mit 20 ml Wasser und schüttelt mit Chloroform aus, reinigt durch PSC (Kieselgel, Äther/n-Hexan 1 : 1) und kristallisiert aus Äther, Schmp. 171–174°C (Lit.¹⁵⁾ Schmp. 215°C?); Ausb. 8.2 mg (46%). – UV: λ_{max} 235 nm (log ϵ 4.18), 273 (4.32), 330

²⁸⁾ Vgl. Ptaeroglykol, I. c.¹⁵⁾

²⁹⁾ Vgl. Ptaeroxylon, I. c.¹⁵⁾

(4.18). — IR: 1643, 1615, 1597 cm^{-1} . — NMR: 6-H δ 7.75 ppm d ($J = 12.5$ Hz), 11-H 6.63 s, 7-H 6.38 d ($J = 12.5$ Hz), 3-H 6.14 s, 9-H₂ 4.62 s, 2-CH₃ 2.32 s; Phenol-OH nicht sichtbar. — MS: M⁺ m/e 258 (100%), 230 (55), 229 (64), 217 (8), 201 (38), 189 (12).

Cneorum-Chromon-G (5-Hydroxy-2,8,8-trimethyl-6-(3-methyl-1,3-butadienyl)-4H,8H-benzo[1,2-b:3,4-b']dipyran-4-on, **3c**): Schmp. 169–171°C (aus n-Hexan). — UV: λ_{max} 225 nm (log ϵ 4.31), 250 (4.47), 280 (sh), 291 (4.59), 302 (4.60), 350 (sh). — IR: 1650, 1607, 1583 cm^{-1} . — NMR: Phenol-OH δ 13.7 ppm s (austauschbar mit D₂O), 1'-H 7.52 d ($J = 17.5$ Hz), 2'-H 6.79 d ($J = 17.5$ Hz), 10-H 6.58 d ($J = 10$ Hz), 3-H 6.01 s, 9-H 5.59 d ($J = 10$ Hz), 4'-H₂ 5.10 s, 2-CH₃ 2.35 s, 3'-CH₃ 2.01 s, 8-(CH₃)₂ 1.51 s. — MS: M⁺ 324 (100%), 309 (95).

C₂₀H₂₀O₄ (324.4) Ber. C 74.06 H 6.21 Gef. C 74.16 H 6.30

Katalytische Hydrierung: 18 mg (0.056 mmol) Chromon-G werden in 5 ml Methanol mit 20 mg PtO₂ nach Adams hydriert. Man reinigt durch PSC (Kieselgel, Äther/n-Hexan 1 : 1) und erhält aus Äther/n-Hexan Nadeln vom Schmp. 116.5–117.5°C; Ausb. 15 mg (82%). Das Hydrierungsprodukt stimmt nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum (vgl. Abb. 1) mit Hexahydrochromon-A²⁾ (4) überein.

Cneorum-Chromon-H (5,7-Dihydroxy-6,8-bis(3-methyl-2-butenyl)-2-methylchromon, **5**): Schmp. 141–143°C (aus Äther). — UV: λ_{max} 210 nm (log ϵ 4.56), 262 (4.30), 302 (3.82), 330 (sh). — IR: 3150 (OH), 1650, 1617, 1565, 1210 (Phenol) cm^{-1} . — NMR: 5-OH δ 13.0 ppm s und 7-OH 6.35 s (beide Signale mit D₂O austauschbar), 3-H 6.01 s, 2 mal 2'-H 5.25 t ($J = 7.5$ Hz), 2 mal 1'-H₂ 3.45 d ($J = 7.5$ Hz), 2-CH₃ 2.35 s, 2 mal 3'-(CH₃)₂ 1.83 und 1.75 s.

Chromon-H stimmt nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem synthetisch dargestellten Chromon **5**⁹⁾ überein (eigenes Syntheseprodukt Schmp. 141–142°C, Lit.⁹⁾ Schmp. 149–150°C).

Ringschluß mit Chromon 5: Eine Lösung von 500 mg (1.5 mmol) **5** in 15 ml absol. Benzol wird mit 155 mg 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon 20 min auf dem Dampfbad erhitzt. Das Filtrat gibt man mit dem Laufmittel Petroläther/Äther (1 : 1) über eine kurze Kieselgelsäule und trennt die eluierten Chromone durch PSC an Kieselgel mit Äther/n-Pentan (1 : 3):

5-Hydroxy-10-(3-methyl-2-butenyl)-2,2,8-trimethyl-2H,6H-benzo[1,2-b:5,4-b']dipyran-6-on (**2b**): Die Fraktion mit größerem R_F-Wert liefert blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 100°C (aus n-Pentan), Ausb. 60 mg (12%). Die Verbindung stimmt nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit Cneorum-Chromon-B^{2, 3)} überein.

*Katalytische Hydrierung von 2b*³⁰⁾: 15 mg (0.046 mmol) **2b** werden in 5 ml Essigester mit Pd-Kohle (5proz.) bis zur Sättigung hydriert. Nach Reinigung durch PSC (Kieselgel, Äther/n-Hexan 1 : 1) erhält man hellgelbe Kristalle vom Schmp. 80–81°C (aus Pentan). Die Verbindung stimmt in allen Eigenschaften mit Tetrahydrochromon-B²⁾ (**6a**) überein. Zum IR-Spektrum vgl. Abb. 1.

5-Hydroxy-2,8,8-trimethyl-6-(3-methyl-2-butenyl)-4H,8H-benzo[1,2-b:3,4-b']dipyran-4-on³¹⁾ (**3b**): Die Fraktion mit kleinerem R_F-Wert liefert Kristalle vom Schmp. 100–102°C (aus n-Pentan); Ausb. 80 mg (16%). — UV: λ_{max} 227 nm (log ϵ 4.42), 240.5 (4.34), 267 (4.54), 350 (3.57). — IR: 1660, 1640, 1588 cm^{-1} . — NMR: 10-H δ 6.67 d ($J = 10$ Hz), 3-H 6.00 s, 9-H 5.56 d ($J = 10$ Hz), 2'-H 5.25 t ($J = 7.5$ Hz), 1'-H₂ 3.33 d ($J = 7.5$ Hz), 2-CH₃ 2.35 s, 8-(CH₃)₂ 1.82 und 1.67 s, 3'-(CH₃)₂ 1.47 s.

C₂₀H₂₂O₄ (326.2) Ber. C 73.60 H 6.79 Gef. C 73.69 H 6.83

Katalytische Hydrierung von 3b: 12 mg (0.037 mmol) **3b** werden in 5 ml Methanol mit 16 mg PtO₂ nach Adams hydriert. Nach Aufarbeiten werden Nadeln vom Schmp. 116.5–117.5°C (aus

³⁰⁾ Der Versuch wurde von Herrn B. Epe ausgeführt.

³¹⁾ Vgl. 6-(3,3-Dimethylallyl)-alloptaeroxylin, l.c.⁷⁾

Äther/n-Hexan) erhalten; Ausb. 10 mg (83 %). Die Verbindung stimmt in allen Eigenschaften mit Hexahydrochromon-A²⁾ 4 überein.

Cneorum-Cumarin-B (7-Hydroxy-8-(2-hydroxy-3-methyl-3-butenyl)-6-methoxycumarin, 10b): Schmp. 175 – 177 °C (aus Äther). – UV: λ_{max} 209 nm (log ϵ 4.56), 346 (4.11). – IR: 3440, 3140 (OH), 1700, 1608, 1573, 1260, 1060 cm^{-1} . – NMR: 4-H δ 7.62 ppm d ($J = 10$ Hz), 5-H 6.80 s, 3-H 6.25 d ($J = 10$ Hz), 4'-H₂ 4.98 und 4.87 m, 2'-H 4.47 mc, 6-OCH₃ 3.96 s, 1'-H₂ 3.2 mc, 2'-OH 2.2 breit (austauschbar mit D₂O), 3'-CH₃ 1.91 s; Phenol-OH nicht sichtbar. – MS: M⁺ m/e 276 (25%), 258 (11), 243 (50), 206 (100), 205 (46).

C₁₅H₁₆O₅ (276.3) Ber. C 65.21 H 5.84 Gef. C 65.11 H 5.87

[481/74]