

## Synthese natürlich vorkommender *p*-Hydroxyacetophenon-Derivate, II<sup>1)</sup>

Ferdinand Bohlmann\* und Edgar Vorwerk

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 6. April 1979

---

Die Konstitutionen von zehn aus Compositen isolierten Hydroxyacetophenon-Derivaten (3–5, 7, 11, 12, 14, 16, 23 und 24) werden durch Synthesen endgültig gesichert.

### Synthesis of Naturally Occurring *p*-Hydroxyacetophenone Derivatives, II<sup>1)</sup>

The structures of ten hydroxyacetophenone derivatives isolated from Composites (3–5, 7, 11, 12, 14, 16, 23, and 24) have been finally established by synthesis.

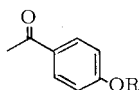
---

In der Familie *Compositae* sind Verbindungen, die sich vom *p*-Hydroxyacetophenon ableiten, sehr verbreitet. In den letzten Jahren haben wir über 100 derartige Verbindungen isoliert. Einige dieser Substanzen zeigen biologische Aktivitäten, so daß der synthetische Zugang wünschenswert ist. Es handelt sich bei diesen Verbindungsklassen stets um Substanzen, die durch Kondensation von *p*-Hydroxyacetophenon oder seinen Derivaten mit einem oder zwei Äquivalenten Dimethylallylpyrophosphat gebildet werden. Bisher haben wir nur solche Naturstoffe synthetisch dargestellt, die einen derartigen Rest enthalten. Für den Aufbau von Verbindungen mit einem zweiten C<sub>5</sub>-Rest, insbesondere wenn es sich um Diketone handelt, waren zunächst Methoden zu erarbeiten, die für derartige Systeme brauchbar sind.

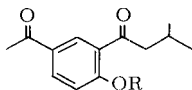
Das aus *Flourensia cernua* isolierte Diketon 3<sup>2)</sup> läßt sich unter energischen Bedingungen durch Friesche-Verschiebung aus dem Isovalerat 2 erhalten. Die Methylierung von 3 liefert Espeleton (4)<sup>3)</sup>, das wir bereits auf anderem Wege synthetisch dargestellt haben<sup>3)</sup>. Dieses kann in mäßiger Ausbeute mit *N*-Bromsuccinimid in das ebenfalls natürlich vorkommende Diketon 5<sup>3)</sup> übergeführt werden. Die entsprechende unmethylierte Verbindung 7, die aus *Ageratina altissima* (L.) K. et R. isoliert wurde<sup>4)</sup>, läßt sich auf diesem Wege nicht darstellen. Durch Photo-Fries-Reaktion erhält man jedoch aus dem Seneciosäure-ester 6 das Diketon 7, allerdings nur in schlechter Ausbeute.

Für die Einführung eines zweiten C<sub>5</sub>-Restes eignet sich die Claisen-Umlagerung. Ausgehend von 8, das durch Umsetzung von 1 mit 2-Methyl-3-buten-2-ol in Gegenwart von Borfluorid-etherat darstellbar ist, erhält man nach *O*-Alkylierung mit 3-Chlor-3-methyl-1-butan den Ether 9, der nach partieller Hydrierung durch Claisen-Umlagerung in guter Ausbeute in das Keton 11 übergeführt wird, das in *Gerbera*-Arten vorkommt<sup>5)</sup>. 11 liefert mit Alanat das aus einer *Isocarpha*-Art isolierte Carbinol 12<sup>6)</sup> als Racemat.

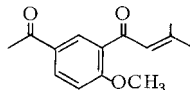
Ausgehend von 3 erhält man nach Alkylierung mit 3-Chlor-3-methyl-1-butan den Ether 13, der beim Erhitzen glatt das aus *Gerbera*-Arten isolierte Cyclopilosellon (14) liefert<sup>7)</sup>.



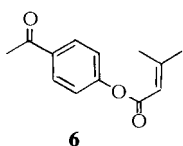
1: R = H

2: R = COCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

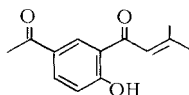
3: R = H

4: R = CH<sub>3</sub>

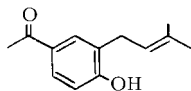
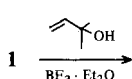
5



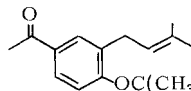
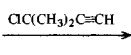
6



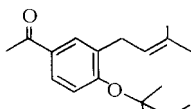
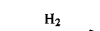
7



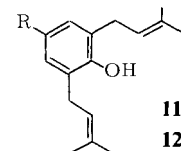
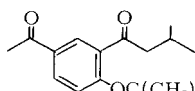
8



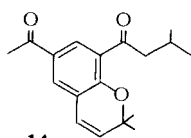
9



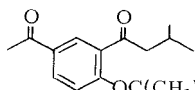
10

11: R = COCH<sub>3</sub>12: R = CH(OH)CH<sub>3</sub>

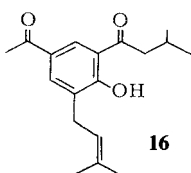
13



14



15

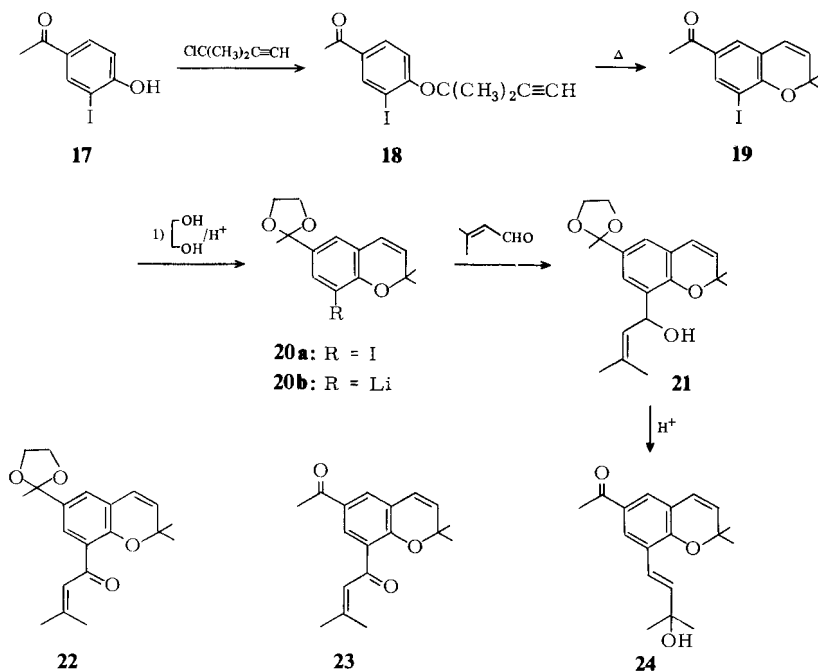


16

Wenn man 13 partiell hydriert, ergibt die Claisen-Umlagerung in guter Ausbeute ebenfalls das aus *Gerbera*-Arten isolierte Diketon 16<sup>7)</sup>.

Für die Darstellung der Chromene 23 und 24 eignet sich der Weg über die Lithium-Verbindung 20b. In Analogie zur Darstellung von 14 haben wir das Iodphenol 17 in das Chromen 19 übergeführt. Nach Acetalisierung des Methylketons läßt sich das Iod mit Butyllithium austauschen. Die Umsetzung von 20b mit 3,3-Dimethylacrolein liefert glatt das Carbinol 21, das bei der sauren Hydrolyse unter Allylumlagerung das Carbinol 24 ergibt. Oxidiert man dagegen 21 mit Mangandioxid, so erhält man nach Hydrolyse in guter Ausbeute das Diketon 23. 23 und 24 haben wir aus verschiedenen *Stoebe*-Arten isoliert<sup>8)</sup>.

Alle synthetisch dargestellten Naturstoffe stimmen in ihren spektroskopischen Eigenschaften mit den isolierten Verbindungen überein.



## Experimenteller Teil

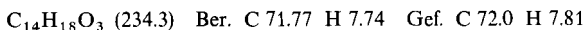
IR: Beckman IR 9,  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CHCl}_3$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Varian XL 100, TMS als innerer Standard,  $\delta$ -Werte. – MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. – Säulenchromatographie (SC):  $\text{SiO}_2$ , Akt. St. II. – Dünnschichtchromatographie (DC):  $\text{SiO}_2$  GF 254. Als Laufmittel dienten Ether/Petrolether (Sdp. 30–50°C)-Gemische (=E/PE). – Die IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der dargestellten Endprodukte stimmen in allen Fällen mit denen der Naturstoffe überein. Die Daten wurden daher nicht erneut angegeben.

*4-Hydroxy-3-(3-methylbutyryl)acetophenon* (**3**): 19.8 g (0.146 mol) 4-Hydroxyacetophenon in 250 ml Chloroform und 15 ml Pyridin versetzte man unter Kühlung mit 35 ml Isovalerylchlorid und erhitzte danach 2 h zum Sieden. Die neutral gewaschene Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der erhaltene Rückstand durch SC (E/PE 1:1) gereinigt. Man erhielt 30.1 g **2** (94%) als schwach gelbliches Öl. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{PhOCOR}$  1760; arom. Keton 1690  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): Arom. H  $\delta$  = 7.87 ( $J$  = 8.5 Hz) (2),  $\delta$  7.07 ( $J$  = 8.5) (2),  $\text{COCH}_3$  s 2.48 (3),  $\text{OCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  m 2.45 bis 2.05 (3),  $\delta$  1.05 ( $J$  = 6.5) (6).

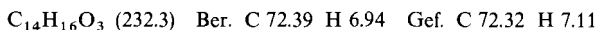
15.1 g (68.6 mmol) **2** wurden mit 37 g (266.5 mmol)  $\text{AlCl}_3$  vermengt und in ein auf 140°C vorgeheiztes Ölbad gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde 2.5 h bei 140–160°C belassen. Anschließend zersetzte man mit Eis, nahm in Ether auf, wusch neutral und reinigte nach Eindampfen den Rückstand durch SC (E/PE 1:1). Nach der Destillation (Kugelrohr, Badtemp. 150°C) erhielt man 7.69 g **3** (51%), grünlche Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 61.5°C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (220.3) Ber. C 70.89 H 7.32 Gef. C 70.60 H 7.49

4-Methoxy-3-(3-methylbutyryl)acetophenon (Espeleton) (4): 880 mg (4.0 mmol) **3** und 4 g Kaliumcarbonat in 30 ml Aceton versetzte man bei Raumtemp. mit 7 ml  $\text{CH}_3\text{I}$  und rührte 12 h. Nach Eindampfen i. Vak. nahm man in Ether auf, filtrierte den Feststoff ab und reinigte durch SC (E/PE 1:1). Ausb. 890 mg (95%), gelbliches Öl, IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stimmen mit denen des Naturstoffs überein.

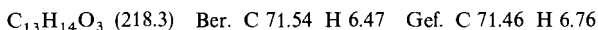


4-Methoxy-3-(3-methyl-2-butenoyl)acetophenon (Dehydroespeleton) (5): 300 mg (1.28 mmol) **4**, 500 mg (2.81 mmol) NBS und einige mg Azoisobutyronitril in 10 ml absol.  $\text{CCl}_4$  wurden unter  $\text{N}_2$  1.5 h zum Sieden erhitzt, wobei nach jeweils 30 min einige mg Azoisobutyronitril zusätzlich hinzugegeben wurden. Man filtrierte den Feststoff ab, engte i. Vak. ein und reinigte durch mehrfache DC (E/PE 1:2). Ausb. 107 mg (36%), gelbes Öl.



4-Hydroxy-3-(3-methyl-2-butenoyl)acetophenon (7): 10.0 g (73.5 mmol) 4-Hydroxyacetophenon und 8 ml Pyridin in 150 ml Chloroform versetzte man unter Wasserkühlung mit 16.5 g (122.7 mmol) Senecionylchlorid<sup>9)</sup> und rührte 16 h bei Raumtemperatur. Die neutralgewaschene Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand durch SC (E/PE 3:2) gereinigt. Man erhielt 13.81 g **6** (86%), farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 66.5°C. — IR (KBr):  $\text{PhOCOR}$  1730; arom. Keton 1685  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Arom. H d  $\delta = 7.99$  ( $J = 8.5$  Hz) (2), d 7.21 ( $J = 8.5$ ) (2),  $\text{COCH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$  qq 5.92 ( $J = 1.5 + 1.5$ ) (1), d 2.24 ( $J = 1.5$ ) (3), d 1.99 ( $J = 1.5$ ) (3),  $\text{COCH}_3$  s 2.57 (3).

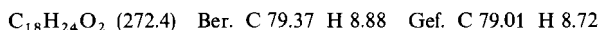
1.384 g (6.35 mmol) **6** in 580 ml Ethanol bestrahlte man unter  $\text{N}_2$  in einer Quarzapparatur 26 h mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Philips, HPK 125 W). Nach Eindampfen i. Vak. ergab eine zweifache DC (E/PE 1:2) 136 mg **7** (9.8%), gelbe Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 75.3°C.



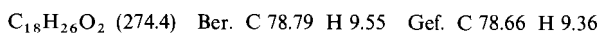
4-Hydroxy-3,5-bis(3-methyl-2-butenyl)acetophenon (11): 1.48 g (7.25 mmol) 4-Hydroxy-3-(3-methyl-2-butenyl)acetophenon (**8**)<sup>10)</sup>, 3.4 g Kaliumcarbonat und 1.2 g Kaliumiodid in 50 ml Aceton/DMF (1:1) versetzte man unter Rühren bei 95°C innerhalb von 4 h mit einer Lösung von 12 ml 3-Chlor-3-methyl-1-butin<sup>11)</sup> in 14 ml Aceton/DMF (1:1). Nach 22 h Erhitzen auf 95°C dampfte man i. Vak. ein, nahm in Ether auf und schüttelte mit 41 proz. Natronlauge und Wasser aus. Nach SC (E/PE 1:1) wurden 980 mg **9** (50%) als schwach rötlich gefärbtes Öl erhalten. — IR ( $\text{CCl}_4$ ): Arom. Keton 1680,  $\text{C} \equiv \text{CH}$  3310  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Arom. H m  $\delta = 7.8 - 7.7$  (2), d 7.58 ( $J = 9$  Hz) (1),  $\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$  dm 3.33 ( $J = 7$ ) (2), tm 5.30 ( $J = 7$ ) (1), s (br) 1.72 (6),  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C} \equiv \text{CH}$  s (br) 1.72 (6), s 2.58 (1),  $\text{COCH}_3$  s 2.53 (3).

886 mg (3.28 mmol) **9**, welches zuvor destilliert worden war, in 25 ml Ether hydrierte man mit 110 mg Lindlar-Katalysator bis zur Aufnahme von 1 mol  $\text{H}_2$ . Nach Eindampfen i. Vak. wurde das Hydrierungsprodukt **10** ohne Reinigung direkt verwendet. — IR ( $\text{CCl}_4$ ): Arom. Keton 1675  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): Arom. H d  $\delta = 7.65$  ( $J = 2$  Hz) (1), dd 7.56 ( $J = 8 + 2$ ) (1), d 6.97 ( $J = 8$ ) (1),  $\text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$  dm 3.29 ( $J = 7$ ) (2), tm 5.25 ( $J = 7$ ) (1), d 1.74 ( $J = 1$ ) (3), d 1.71 ( $J = 1$ ) (3),  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH} = \text{CH}_2$  s 1.52 (6), dd 6.16 ( $J = 17 + 11$ ) (1), dd 5.20 ( $J = 17 + 1$ ) (1), dd 5.14 ( $J = 11 + 1$ ) (1),  $\text{COCH}_3$  s 2.40 (3).

Die Lösung von **10** in 15 ml *N,N*-Diethylanilin erwärmte man 4 h auf 170–175°C unter  $\text{N}_2$ , nahm in Ether auf, schüttelte mit verd. Salzsäure aus und wusch mit Wasser. Nach SC (E/PE 1:1) wurden 745 mg **11** (84%, bezogen auf **9**) als farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 92.3°C, erhalten.

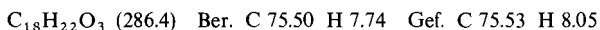


4-Hydroxy- $\alpha$ -methyl-3,5-bis(3-methyl-2-butenyl)benzylalkohol (**12**): Eine Lösung von 244 mg (0.897 mmol) **11** in 7 ml Ether tropfte man zu 69 mg LiAlH<sub>4</sub> in 5 ml Ether. Man erhitzte 2 h zum Sieden, hydrolysierte mit verd. Schwefelsäure und reinigte durch DC (E/PE 1:2), wobei 168 mg (68%) farbloses Öl erhalten wurden.



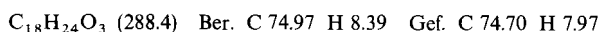
1-(6-Acetyl-2,2-dimethyl-2H-1-benzopyran-8-yl)-3-methyl-1-butanon (Cyclopiloselloid) (**14**): 4.35 g (19.8 mmol) **3**, 7.15 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1.7 g Kaliumiodid in 65 ml DMF/Aceton (2:1) versetzte man unter N<sub>2</sub> bei 95°C innerhalb von 6 h mit einer Lösung von 15 ml 3-Chlor-3-methyl-1-butan in 25 ml DMF/Aceton (2:1). Nach 24 h Erhitzen auf 95°C dampfte man i. Vak. ein, nahm in Ether auf und schüttelte mit 6proz. Natronlauge und Wasser aus. Nach SC (E/PE 1:2) wurden 3.285 g **13** (58%) als orangefarbenes Öl erhalten. Destillation (Kugelrohr) lieferte ein hellgelbes Öl. – IR (CCl<sub>4</sub>): Aromat. Ketone 1685, C≡CH 3300 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. H d δ = 8.14 (*J* = 2 Hz) (1), dd 8.02 (*J* = 9 + 2) (1), d 7.68 (*J* = 9) (1), COCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> d 2.85 (*J* = 7) (2), thp 2.23 (*J* = 7 + 7) (1), d 0.94 (*J* = 7) (6), C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C≡CH s 2.63 (1), s 1.75 (6), COCH<sub>3</sub> s 2.54 (3).

Die Lösung von 311 mg (1.09 mmol) **13** in 8 ml *N,N*-Diethylanilin erhitzte man 5 h auf 180 bis 190°C, dampfte dann i. Vak. ein, nahm den Rückstand in Ether auf, schüttelte mit halbkonz. Salzsäure und Wasser und reinigte durch DC (E/PE 1:2). Man erhielt 210 mg **14** (68%) als gelbes Öl.



4-Hydroxy-3-(3-methyl-2-butenyl)-5-(3-methylbutyryl)acetophenon (Piloselloid) (**16**): 1.017 g (3.56 mmol) **13** in 25 ml Ether hydrierte man mit 200 mg Lindlar-Katalysator bis zur Aufnahme von 1 mol H<sub>2</sub>. Nach Eindampfen i. Vak. wurde das Hydrierungsprodukt **15** ohne Reinigung direkt verwendet. – IR (CCl<sub>4</sub>): Aromatische Ketone 1685 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): Aromat. H d δ = 8.01 (*J* = 2 Hz) (1), dd 7.85 (*J* = 9 + 2) (1), d 7.11 (*J* = 9) (1), COCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> d 2.81 (*J* = 7) (2), thp 2.22 (*J* = 7 + 7) (1), d 0.96 (*J* = 7) (6), C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> s 1.57 (6), dd 6.18 (*J* = 17 + 10.5) (1), dd 5.23 (*J* = 17 + 1) (1), dd 5.20 (*J* = 10.5 + 1) (1), COCH<sub>3</sub> s 2.48 (3).

Die Lösung von **15** in 20 ml *N,N*-Diethylanilin erwärmte man 5 h unter N<sub>2</sub> auf 165–175°C. Man dampfte i. Vak. ein, nahm den Rückstand in Ether auf und schüttelte mit halbkonz. Salzsäure und Wasser aus. Nach SC (E/PE 1:2) wurden 667 mg **16** (65%, bezogen auf **13**) als farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 54.2°C, erhalten.



1-(6-Acetyl-2,2-dimethyl-2H-1-benzopyran-8-yl)-3-methyl-2-buten-1-on (**23**): 12.34 g (47.1 mmol) 4-Hydroxy-3-iodoacetophenon (**17**)<sup>12</sup>, 16 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 5.17 g Kaliumiodid in 70 ml DMF versetzte man unter N<sub>2</sub> bei 90°C im Verlauf von 2 h mit einer Lösung von 30 ml 3-Chlor-3-methyl-1-butan in 30 ml DMF. Nach 24 h Erhitzen auf 90°C dampfte man i. Vak. ein, nahm in Ether auf und schüttelte mit 6proz. Natronlauge und Wasser aus. Nach SC (E/PE 1:2) wurden 13.70 g **18** (89%) als cognacfarbenes Öl erhalten. – IR (CCl<sub>4</sub>): Aromat. Keton 1690, C≡CH 3315 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): Aromat. H d δ = 8.31 (*J* = 2 Hz) (1), dd 7.84 (*J* = 8.5 + 2) (1), d 7.58 (*J* = 8.5) (1), C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C≡CH s 2.55 (1), s 1.76 (6), COCH<sub>3</sub> s 2.46 (3).

Die Lösung von 13.70 g (41.77 mmol) **18** in 50 ml *N,N*-Diethylanilin erhitzte man 5 1/2 h auf 165°C, dampfte dann i. Vak. ein, nahm den Rückstand in Ether auf, schüttelte mit halbkonz. Salzsäure und Wasser aus und reinigte durch SC (E/PE 1:1). Ausb. 11.69 g **19** (85%), schwach gelbe Kristalle, aus Ether/Petrolether, Schmp. 100°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): Aromat. Keton 1675 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. H d δ = 8.18 (*J* = 2 Hz) (1), d 7.57 (*J* = 2) (1), CH=CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> d 6.27 (*J* = 10) (1), d 5.66 (*J* = 10) (1), s 1.50 (6), COCH<sub>3</sub> s 2.50 (3).

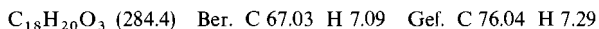
Die Lösung von 5.16 g (15.73 mmol) **19** in 70 ml Benzol erhitzte man mit 5 ml Ethylenglycol und 150 mg *p*-Toluolsulfonsäure 20 h am Wasserabscheider zum Sieden. Es wurde mit gesättigter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, i. Vak. eingedampft und der

Rückstand i. Vak. destilliert (Kugelrohr, Badtemp. 150°C). Man erhielt 5.57 g **20a** (95%), hellgelbe Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 78°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. H d δ = 7.68 (*J* = 2 Hz) (1), d 7.05 (*J* = 2) (1), CH=CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> d 6.21 (*J* = 10) (1), d 5.59 (*J* = 10) (1), s 1.46 (6), CH<sub>3</sub>C(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) s 1.60 (3), m 3.7–4.1 (4).

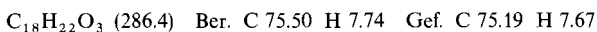
760 mg (2.04 mmol) **20a** in 35 ml Ether wurden unter N<sub>2</sub> bei –72°C mit 1.0 ml Butyllithium-Lösung (20 proz. in Hexan; 3.13 mmol BuLi) versetzt. Man rührte 15 min bei dieser Temp., tropfte im Verlauf von 15 min 0.7 ml Senecioaldehyd<sup>13)</sup> zu, rührte weitere 30 min, erwärmte auf Raumtemp. und schüttelte mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung aus. Nach DC (E/PE 1:2) Ausb. 609 mg **21** (90%), schwach gelbes Öl. — IR (CHCl<sub>3</sub>): OH 3610 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. H d δ = 7.39 (*J* = 2 Hz) (1), d 7.03 (*J* = 2) (1), CH=CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> d 6.33 (*J* = 9.5) (1), d 5.59 (*J* = 9.5) (1), s 1.47 (3), s 1.43 (3), CH(OH)CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> d (breit) 5.56 (*J* = 9) (1), dm 5.47 (*J* = 9 + 1) (1), d 1.80 (*J* = 1) (3), d 1.75 (*J* = 1) (3), H<sub>3</sub>CC(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) s 1.63 (3), m 3.7–4.1 (4).

Die Lösung von 302 mg (0.915 mmol) **21** in 20 ml Ether wurden mit 1.8 g Mangandioxid versetzt und bei Raumtemp. 20 h gerührt. Man filtrierte den Feststoff ab, dampfte i. Vak. ein und reinigte durch DC (E/PE 1:1), wobei 173 mg **22** (58%), hellgelbe Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 101.6°C erhalten wurden. — IR (KBr): ungesättigtes Keton 1665 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. H δ = 7.62 (*J* = 2.5 Hz) (1), d 7.19 (*J* = 2.5) (1), CH=CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> d 6.35 (*J* = 10) (1), d 5.64 (*J* = 10) (1), s 1.47 (6), COCH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> qq 6.75 (*J* = 1 + 1) (1), d 2.22 (*J* = 1) (3), d 1.96 (*J* = 1) (3), H<sub>3</sub>CC(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) s 1.63 (3), m 3.7–4.1 (4).

86 mg (0.262 mmol) **22** in 5 ml Aceton versetzte man mit 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure und erhitzte 2 h zum Sieden. Es wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Ether aufgenommen, mit gesättigter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und durch DC (E/PE 1:1) gereinigt. Man erhielt 70 mg **23** (94%) als hellgelbes Öl.



*1-[8-(3-Hydroxy-3-methyl-1-butenyl)-2,2-dimethyl-2H-1-benzopyran-6-yl]-ethanon (**24**): Die Lösung von 249 mg (0.755 mmol) **21** in 100 ml Ether wurde mit 25 ml einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, der 3.5 ml konz. Salzsäure zugesetzt worden waren, 20 min geschüttelt. Nach der Phasentrennung wurde gewaschen und durch DC (E/PE 1:2) gereinigt. Ausb. 114 mg **24** (53%), schwach gelbes Öl.*



## Literatur

- 1) I. Mittel.: F. Bohlmann und U. Bühlmann, Chem. Ber. **105**, 863 (1972).
- 2) F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. **110**, 295 (1977).
- 3) F. Bohlmann und N. Rao, Chem. Ber. **106**, 3035 (1973).
- 4) F. Bohlmann, P. K. Mahanta, A. Suwita, Ant. Suwita, A. A. Natu, C. Zdero, W. Dörner, D. Ehlers und M. Grenz, Phytochemistry **16**, 1973 (1977).
- 5) F. Bohlmann, C. Zdero und H. Franke, Chem. Ber. **106**, 382 (1973).
- 6) F. Bohlmann, P. K. Mahanta, A. A. Natu, R. M. King und H. Robinson, Phytochemistry **17**, 471 (1978).
- 7) F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. **108**, 26 (1975).
- 8) F. Bohlmann und Ant. Suwita, Phytochemistry **17**, 1929 (1978).
- 9) W. Bridge, R. G. Heys und A. Robertson, J. Chem. Soc. **1937**, 279.
- 10) B. S. Bajwa, P. Lalkhama und T. R. Seshadri, Indian J. Chem. **9**, 1322 (1971).
- 11) G. F. Hennion, J. J. Sheehan und D. E. Maloney, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3542 (1950).
- 12) F. G. Schreiber und R. Stevenson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1977**, 90.
- 13) G. Cardillo, M. Orena und S. Sandri, Tetrahedron **32**, 107 (1976).