

## Neue Chromone aus Cneoraceen

Bernd Epe, Ulrike Oelbermann und Albert Mondon\*

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

Eingegangen am 1. Juli 1980

---

Aus *Neochamaelea pulverulenta* und *Cneorum tricoccon* wurden bekannte und neue Chromone **1**, **2**, **4**, **6**, **8**, **10**, **11**, **13**, **18**, **20** und **24** isoliert. Synthesen der natürlichen Chromone **18**, **20** und der künstlichen **29**, **30** und **34–39** werden beschrieben.

### New Chromones from Cneoraceae

From *Neochamaelea pulverulenta* and *Cneorum tricoccon* the new and old chromones **1**, **2**, **4**, **6**, **8**, **10**, **11**, **13**, **18**, **20**, and **24** have been isolated. Syntheses of the natural (**18**, **20**) and synthetic chromones (**29**, **30**, and **34–39**) are described.

---

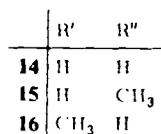
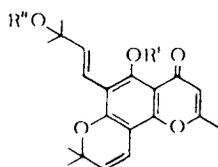
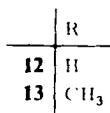
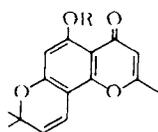
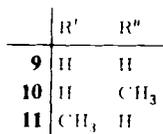
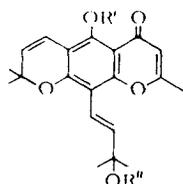
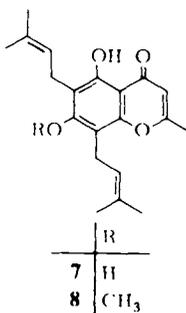
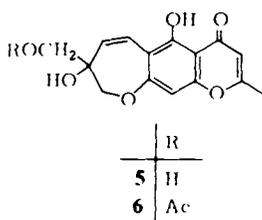
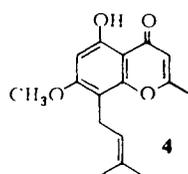
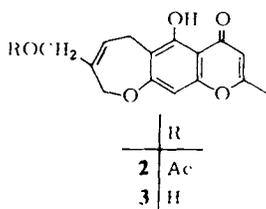
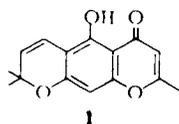
Seit unserer letzten Notiz über Chromone aus Cneoraceen<sup>1)</sup> sind aus Extrakten der Blätter und Zweige der kanarischen Steinbeere *Neochamaelea pulverulenta* (Vent.) Erdtm. und des im westlichen Mittelmeergebiet heimischen Zwergölbaums *Cneorum tricoccon* L. wieder neue Chromone isoliert worden, über die wir berichten wollen.

Vor etwa 10 Jahren hat A. G. Gonzalez und sein Arbeitskreis in La Laguna/Teneriffa und der eigene Arbeitskreis in Kiel mit der Untersuchung der Chromone und Cumarine aus Cneoraceen begonnen. Die seitdem erschienenen Veröffentlichungen<sup>1–14)</sup> zeigen ein vielfältiges Bild verwandter Chromonstrukturen, z. T. übereinstimmend mit Inhaltsstoffen aus *Spathelia sorbifolia* und *glabrescens*<sup>15–17)</sup>, *Ptaeroxylon obliquum*<sup>18,19)</sup> und *Cedrelopsis grevei*<sup>20)</sup>. Die neu aufgefundenen Chromone schließen sich diesem Bild mit einigen besonderen Varianten zur Bio- und Photosynthese an.

### Chromone aus *Neochamaelea pulverulenta*

In den vorangehenden Mitteilungen<sup>1,10–13)</sup> haben wir die Cneorum-Chromone **A**, **B**, **C** fortlaufend bis **L** beschrieben. Bei der erneuten Auftrennung eines chlorophyllfreien reinen Benzolextraktes aus *N. pulverulenta* wurde dessen Rückstand zur Grobauf-trennung an Kieselgel mit Petrolether (30–60°C) und steigenden Anteilen Ether bis 1:1 und zuletzt reinem Ether eluiert und das Eluat nach DC-Analyse in 15 Fraktionen unterteilt. Durch wiederholte Feinauftrennung fielen außer den bekannten Chromonen **A**, **B**, **C**, **D**, **G** und **J**, die hier nicht weiter berücksichtigt werden, die neuen Chromone **M**, **N**, **O** und Abkömmlinge von **F**, **H** und **K** an. Zur Konstitutionsermittlung dienten die Spektren und ein umfangreiches Vergleichsmaterial.

Chromon-**M** der Summenformel  $C_{15}H_{14}O_4$  stimmt mit Dehydroisopeucenin (**1**)<sup>21)</sup> überein, auch Spatheliachromen<sup>16)</sup> benannt, das wir zu Vergleichszwecken früher synthetisiert haben<sup>11)</sup>. Im Chromon-**N**  $C_{17}H_{16}O_6$  liegt nach dem  $^1H$ -NMR- und Massenspektrum das primäre Acetat **2** vor, aus dem durch Verseifung Ptaeroxylinol (**3**)<sup>19)</sup> erhalten wird; das Acetat wurde auch von *Gonzalez et al.*<sup>4)</sup> beschrieben. Chromon-**O**  $C_{16}H_{18}O_4$  mit negativem Gibbs-Test stimmt nach den Spektren mit Heteropeuceninmethylether (**4**) überein, der zuerst von *Bolleter, Eiter* und *Schmid* dargestellt<sup>22)</sup> und später mehrfach als Naturstoff isoliert wurde<sup>23)</sup>. Im Massenspektrum von **4** fällt die leichte Abspaltung eines Methylradikals zum Basispeak  $m/e = 259$  auf.



Zu dem früher beschriebenen Chromon-**F** (**5**)<sup>13)</sup> fanden wir jetzt das primäre Acetat **6** und zum Chromon-**H** (**7**)<sup>13)</sup> den 7-Methylether **8**, den auch *Gonzalez et al.*<sup>8)</sup> isoliert haben. Unsere Verbindung bildet ein orangefarbenes mit Kristallen durchsetztes Öl, das nach der DC-Analyse und den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren einheitlich ist<sup>24)</sup>. Ein Chromon der Summenformel  $C_{21}H_{24}O_5$  ist ebenfalls bekannt und übereinstimmend mit

Chromon-**K**-3'-methylether (**10**), den wir künstlich aus Chromon-**K** in Methanol früher dargestellt haben<sup>13</sup>; da bei der vorliegenden Aufarbeitung Methanol als Lösungsmittel streng ausgeschlossen wurde, ist **10** hier als Naturstoff bestätigt. Nach dem Befund ist anzunehmen, daß auch der nahe verwandte Chromon-**I** bzw. Sorbifolin-methylether (**15**)<sup>1,15</sup> natürlich vorkommen können.

### Chromone aus *Cneorum tricoccon*

Zur erneuten Untersuchung von *C. tricoccon* gelangte ein mit Benzol/15% Methanol hergestellter Extrakt, der nach Entfernung des Chlorophylls in 3 Fraktionen aufgeteilt wurde. Der Rückstand der mittleren terpenhaltigen Fraktion wurde an Kieselgel mit Petrolether (30–60°C) und steigenden Mengen Aceton erneut eluiert und das Eluat nach DC-Analyse in 14 Fraktionen unterteilt. Die letzten Fraktionen lieferten nach wiederholter Feinauftrennung Derivate von Chromon-**D** und **K** und die neuen Chromone **P**, **Q** und **R**.

Das in relativ großer Menge anfallende Chromon  $C_{16}H_{16}O_4$  stimmt nach Schmelzpunkt und Spektren mit Alloptaeroxylinmethylether (**13**)<sup>20</sup> überein; wir haben die auch von *Gonzalez et al.*<sup>5</sup> aufgefundene Verbindung zum Vergleich aus Chromon-**D** bzw. Alloptaeroxylin (**12**)<sup>13,18</sup> mit Diazomethan in Ether bereitet.

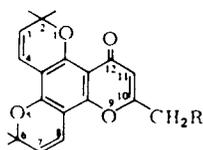
Ein Chromon  $C_{21}H_{24}O_5$  vom Schmp. 166°C ist mit **10** und **15** isomer, zeigt aber im IR-Spektrum eine scharfe OH-Bande bei 3345  $cm^{-1}$  und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum an Stelle des Signals der chelierten Phenolgruppe bei tiefem Feld ein Singulett bei  $\delta = 3.85$  für einen aromatischen Methylether den Formeln **11** oder **16** entsprechend, zwischen denen die Spektren keine sichere Entscheidung erlauben. Nach Methylierung von **9** und **14** mit Diazomethan wird für den Naturstoff durch Vergleich der  $R_f$ -Werte die Konstitution **11** des Chromon-**K**-5-methylethers nachgewiesen.

Chromon-**P** der Zusammensetzung  $C_{20}H_{20}O_5$  zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum alle Signale von *Cneorum*-Chromon-**A**<sup>11</sup> bzw. Spatheliabischromen<sup>16,17</sup> (**17**), nur das Singulett der 10-Methylgruppe fehlt; an dessen Stelle erscheinen ein Triplett bei  $\delta = 3.96$  (1 H,  $J = 7$  Hz) für eine primäre OH-Gruppe, austauschbar mit D<sub>2</sub>O, und ein Dublett bei 4.44 ppm (2 H,  $J = 7$  Hz, nach Austausch ein Singulett) für eine Hydroxymethylgruppe. Wie zu erwarten reduziert die Verbindung Fehlingsche Lösung<sup>19</sup> und ist der dem Chromon-**A** entsprechende Alkohol **18**, charakterisiert durch sein Acetat **19**. Da die vorhandene Menge für ein Abbauverfahren<sup>13,20</sup> zu **17** zu gering war, wurde die angenommene Konstitution durch Synthese bestätigt (s. u.).

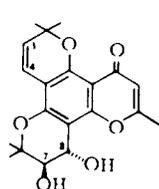
Das höher oxidierte und schwerer lösliche Chromon-**Q**  $C_{20}H_{22}O_6$  ist nach dem Bleitetraacetat-Test ein vicinales Diol, in dessen IR-Spektrum zwei OH-Banden bei 3310 und 3260 und Chromonbanden bei 1657, 1620 und 1587  $cm^{-1}$  auftreten. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in [D<sub>5</sub>]Pyridin hat Signale für fünf Methylgruppen bei  $\delta = 1.52$  (6H), 1.70 (3H), 1.80 (3H), 1.95 (3H) und für drei Vinylprotonen bei 5.98 (s, 1H), 5.59 und 6.90 jeweils Dubletts (1H,  $J = 10$  Hz), ferner ein breites Signal bei 4.8 für zwei austauschbare Protonen der OH-Gruppen und nach Austausch mit D<sub>2</sub>O zwei Dubletts bei 4.30 und 5.47 für jeweils 1 H mit  $J = 4.5$  Hz. Danach leitet sich das Diol durch Anlagerung zweier OH-Gruppen an die  $\Delta^3$ - oder  $\Delta^7$ -Doppelbindung von **17** ab, wobei der Ort der Anlagerung und die sterische Anordnung der OH-Gruppen aus den Spektren nicht sicher ablesbar sind. Da nur wenige Milligramm des Naturstoffs verfügbar waren,

wurde die Konstitution von Chromon-Q durch Synthese (s. u.) entsprechend Formel 20 als *trans*-7,8-Diol bewiesen.

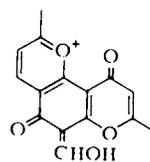
Das UV-Spektrum hat  $\lambda_{\text{max}}$  225 und 272 nm ( $\lg \epsilon$  4.43 und 4.55) mit langwelliger Schulter bei 335 nm. Das Massenspektrum mit dem Molekülpeak bei  $m/e = 358$  zeigt Hauptfragmente bei  $m/e = 343$  ( $M - 15$ ), 340 ( $M - 18$ ), 325 ( $M - 15 - 18$ ) und den Basispeak bei  $m/e = 271$ , entstanden aus  $m/e = 343$  durch Retro-Diels-Alder-Spaltung unter Ausstoß von 2-Methylpropionaldehyd entsprechend Formel 21<sup>25)</sup>.



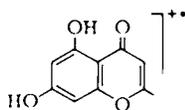
	R
17	H
18	OH
19	OAc



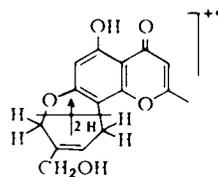
20



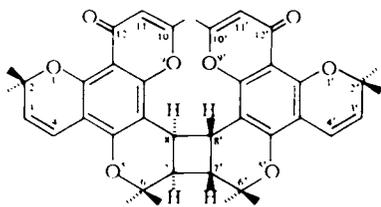
21



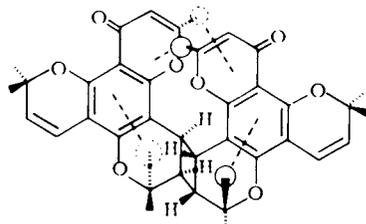
22



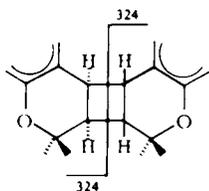
23



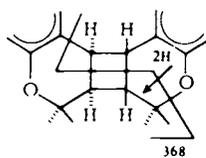
24



25



26



27

Das auffallendste Chromon aus *C. tricoccon* ist das zuletzt aufgefundene und vorzüglich kristallisierende Chromon-**R** der Summenformel  $C_{40}H_{40}O_8$ . Im Massenspektrum zerfällt die Verbindung mit dem Molekülpeak bei  $m/e = 648$  (2.3%) in zwei Bruchstücke gleicher Masse, einen Neutralteil  $C_{20}H_{20}O_4$  und ein Fragment-Ion  $m/e = 324$ , das den Basispeak liefert und durch Abspaltung eines Methylradikals in  $m/e = 309$  (70%) oder durch thermische Spaltung unter zweimaligem Verlust von 2-Methylbutenin in das Ion  $m/e = 192$  (73%) der Formel **22** übergeht; das Ion tritt auch mit 40% im Massenspektrum des einfacher gebauten Eranthins **23**<sup>26)</sup> auf. Im IR-Spektrum findet man die Chromon- $\eta$ -Banden bei 1660, 1623 und 1582  $cm^{-1}$  und im UV-Spektrum Maxima bei 234 und 272 nm ( $\lg \epsilon$  4.70 und 4.75) mit Schultern bei 285 und 345 nm.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum (90 MHz,  $CDCl_3$ ) zeigt eine Verbindung hoher Symmetrie mit Signalen im Intensitätsverhältnis 1:1:1:1:1:3:6:3:3 für 20 Protonen, deren Zahl nach der Summenformel zu verdoppeln ist. Die bei tiefem Feld erscheinenden Dubletts bei  $\delta = 5.60$  und 6.70 (jeweils 2H mit  $J = 10$  Hz) und das Singulett bei 5.91 (2H) entsprechen Signalen von **17**, dagegen weichen die Signallagen der Methylprotonen mit Singulett bei  $\delta = 1.89$  (6), 1.53 (12H), 1.45 (6H) und 1.06 (6H) z. T. erheblich von denen bei **17** ab. An die Stelle zweier Olefinsignale von **17** treten bei höherem Feld zwei Signale quasi als Dubletts bei 3.40 und 2.84 (jeweils 2H mit  $J = 10$  Hz); Tab. 1 zeigt eine Gegenüberstellung der Spektren.

Tab. 1.  $^1H$ -NMR-Spektren (90 MHz) von Chromon-**R** (**24**) und Chromon-**A** (**17**) in  $CDCl_3$ ,  $\delta$ -Werte für TMS = 0

$\delta$ -Wert	Chromon- <b>R</b> ( <b>24</b> )		$\delta$ -Wert	Chromon- <b>A</b> ( <b>17</b> )	
	Zahl der H-Atome	Zuordnung		Zahl der H-Atome	Zuordnung
1.06	6	6 $\alpha$ - und 6' $\beta$ -CH <sub>3</sub>	—	—	—
1.45	6	6 $\beta$ - und 6' $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	1.48	6	2- und
1.53	12	2- und 2'-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.50	6	6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.89	6	10- und 10'-CH <sub>3</sub>	—	—	—
—	—	—	2.24	3	10-CH <sub>3</sub>
2.84	2	7 $\alpha$ - und 7' $\beta$ -H	—	—	—
3.40	2	8 $\alpha$ - und 8' $\beta$ -H	—	—	—
5.60	2	3- und 3'-H	5.56	2	3- und 7-H
5.91	2	11- und 11'-H	5.90	1	11-H
—	—	—	6.60	1	4-H
6.70	2	4- und 4'-H	6.70	1	8-H

Nach den angeführten Daten ist Chromon-**R** ein [2 + 2]Cyclodimeres von **17** mit intakten Chromonringen und einer Verknüpfung über die  $\Delta^3$ - oder  $\Delta^7$ -Doppelbindungen des Monomeren. Theoretisch sind 12 Dimere möglich mit *cis-cis*- oder *cis-trans*-Verknüpfung am Cyclobutanring und *syn*- oder *anti*-Stellung der beiden Chromon-**A**-Ringsysteme. Zur Konstitutionsermittlung ist das auffallendste Kriterium die Hochfeldverschiebung von vier Singulett für zwei geminale und zwei C-10-Methylgruppen, die im Dimeren über den aromatischen Ringen angeordnet sein müssen. Da die restlichen Olefinprotonen des Dimeren in zwei Dubletts gleicher Verschiebung auftreten,

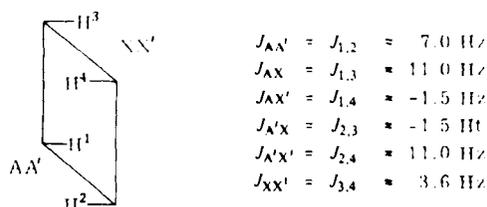
scheiden gemischte Dimere unter Beteiligung einer  $\Delta^3$ - und  $\Delta^7$ -Doppelbindung von **17** aus, die Zahl der Isomeren vermindert sich dadurch auf 8.

Nach der chemischen Verschiebung der Olefinprotonen des Dimeren bei  $\delta = 6.70$  sollten bei der Dimerisierung die  $\Delta^3$ -Doppelbindungen von **17** verschwinden, doch erweist sich diese Annahme als unrichtig. Die entscheidende Frage, welche Doppelbindungen von **17** an der Dimerisierung beteiligt sind, wird durch das UV-Spektrum des Dimeren eindeutig beantwortet: bei etwa doppelter Intensität der Maxima entspricht das Spektrum in seinem Verlauf dem des natürlichen *trans*-7,8-Diols **20** (gleich **37b** in Tab. 3) und weicht von dem des synthetischen *trans*-3,4-Diols **38b** in Tab. 3 (s. u.) ab.

Nachdem durch Ausscheiden der  $\Delta^3$ -/ $\Delta^7$ -Dimeren die Zahl der Isomeren auf 4 vermindert ist, kann mit Hilfe der *Dreiding*-Modelle dasjenige Dimere leicht ermittelt werden, dessen Stereochemie die Hochfeldverschiebung der 4 Methylgruppensignale zu erklären vermag. Von den Modellen scheidet sofort das *cis-syn-cis*-Dimere aus, das auch wegen sterischer Behinderung kaum existent sein dürfte; die beiden *cis-anti-cis*- und *cis-anti-trans*-Dimeren scheidet aus, weil bei ihnen nur zwei geminale Methylgruppen über den aromatischen Ringen liegen. Es bleibt als letztes Modell das *cis-syn-trans*-Dimere **24**, dessen geminale Methylgruppen  $6\alpha$ - und  $6\beta$ - nach Formulierung **25** seitlich über den Benzolringen und dessen 10-/10'-Methylgruppen über den Chromonringen so angeordnet sind, daß sie den Forderungen des Protonenresonanzspektrums genügen.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dimeren bei 270 MHz zeigt für die Protonen am Cyclobutanring zwei Multipletts zentriert bei 912.6 und 772.0 Hz für ein  $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spektrum mit symmetrischer Anordnung um einen Mittelpunkt; dasselbe gilt auch für das einzelne Multiplett. Proton 1-H (vgl. Tab. 2) ist daher äquivalent mit 2-H und ebenso 3-H mit 4-H. Das Molekül besitzt eine Symmetrieebene oder zweizählige Drehachse und kann entweder die *cis-syn-cis*- oder *cis-syn-trans*-Form haben<sup>27,28)</sup>. Die Analyse der Multipletts<sup>29)</sup> ergibt die Kopplungskonstanten 7, 11, 1.5 und 3.6 Hz. Die Computersimulation zeigt ein mit den Multipletts übereinstimmendes Spektrum mit den in Tab. 2 angegebenen Daten.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ) von Chromon-R  
Kopplungskonstanten am Cyclobutanring



$J_{\text{AX}}$  und  $J_{\text{A}'\text{X}'}$  sind Kopplungskonstanten der vicinalen *cis*-Protonen und  $J_{\text{AX}'}$  und  $J_{\text{A}'\text{X}}$  die der diagonal stehenden Protonen des Cyclobutanringes.  $J_{\text{AA}'}$  und  $J_{\text{XX}'}$  entsprechen den Kopplungskonstanten vicinaler *trans*-Protonen, deren Zuordnung zu  $J_{1,2}$  und  $J_{3,4}$

aus dem Spektrum nicht ablesbar ist und auch umgekehrt sein kann. Die abweichenden Konstanten weisen auf eine Faltung des Cyclobutanringes hin.

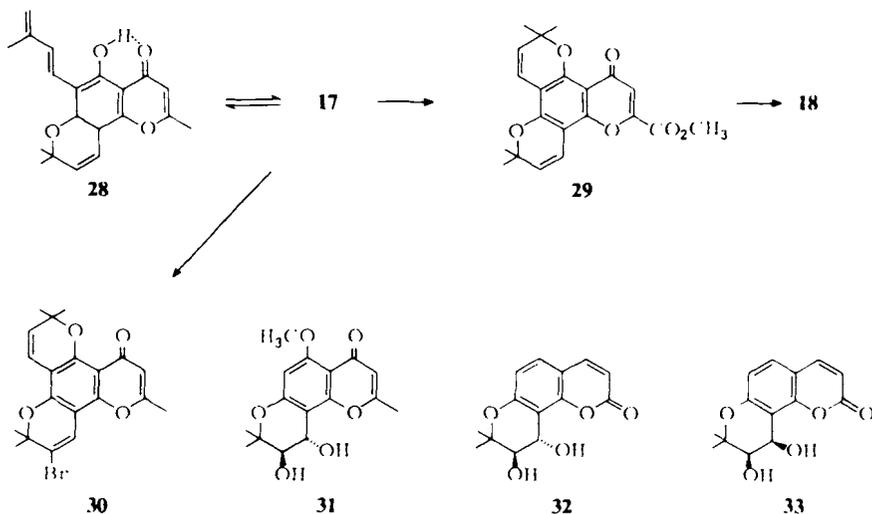
Das 270-MHz-Spektrum von Chromon-**R** bestätigt die oben angenommene Konstitution **24** für das *cis-syn-trans*-7,7',8,8'-Chromon-**A**-Dimere.

Der im Massenspektrum von Chromon-**R** beobachtete Zerfall in zwei Bruchstücke gleicher Masse wird nach **26** als Umkehrung der Dimerisierung formuliert. Ein Versuch, die Rückspaltung zu Chromon-**A** bei 350°C im Diffusionsvakuum zu erreichen<sup>30)</sup>, scheitert aber und führt nur zu polymerem Material. Das Dimere liefert noch das bisher nicht genannte Fragment-Ion  $m/e = 368$  (11%), das formal nach dem Spaltungsschema **27** entstehen kann.

In der Pflanze wird Chromon-**R** wahrscheinlich durch eine Photosynthese aus Chromon-**A** gebildet, deren Nachvollziehung *in vitro* reizvoll erscheint.

### Synthesen mit Chromon-**A**

Beim Erhitzen von **17** in Ethanol bildet sich stets ein Nebenprodukt mit größerem  $R_F$ -Wert. Nach Isolierung durch präparative Schichtchromatographie fanden wir eine Verbindung, die nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit Cneorum-Chromon-**G** (**28**)<sup>13)</sup> übereinstimmt; nach 60stündigem Erhitzen betrug die Ausbeute 8%. Unter den Versuchsbedingungen liegt ein Gleichgewicht vor, das weit auf Seiten von **17** liegt. Für die Rückumwandlung ist eine Lösung von **28** in Methylenchlorid besser geeignet, aus ihr bilden sich unter Rühren bei Raumtemperatur nach 15 Tagen 45% **17** zurück.



Zur Synthese von Cneorum-Chromon-**P** der Formel **18** sollte die 10-Methylgruppe von **17** durch Allylbromierung mit *N*-Bromsuccinimid substituiert und der Alkohol **18** nach Austausch des Broms gegen Acetat durch Verseifung gewonnen werden. Der erste Schritt der geplanten Synthese führt zwar zu einer Bromverbindung der erwarteten Summenformel C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>BrO<sub>4</sub>, deren Bromatom aber mit methanolischer Silbernitrat-

lösung bei Raumtemperatur nicht reagiert. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt noch das Singulett der intakten 10-Methylgruppe bei  $\delta = 2.28$  und die beiden Dubletts für die Olefinprotonen der  $\Delta^3$ -Doppelbindung von **17**. Verschwunden sind die Dubletts für die Olefinprotonen der anderen Doppelbindung an deren Stelle ein Singulett bei  $\delta = 7.06$  (1 H) tritt, das nach der chemischen Verschiebung mit dem berechneten Wert 7.07 dem Proton an C-8 der Formel **30** neben dem Bromatom zuzuordnen ist; das Bromderivat entsteht wohl durch Addition zweier Bromatome an die  $\Delta^7$ -Doppelbindung mit nachfolgender Abspaltung von Bromwasserstoff. Das UV-Spektrum entspricht dem des Ausgangsmaterials; das Massenspektrum mit intensivem Molekülpeak bei  $m/e = 402/404$  (1 : 1) hat den Basispeak bei  $M - \text{CH}_3$ , aus dem durch weitere Abspaltung von HBr das Ion  $m/e = 307$  (38%) hervorgeht.

2-Methylchromone lassen sich mit Selendioxyd oxidieren<sup>31)</sup>, allerdings meist mit schlechten Ausbeuten. Der Versuch, die Oxidation der 10-Methylgruppe von **17** auf der Aldehydstufe zu halten, scheitert daran, daß die Reinigung des aldehydhaltigen Rohprodukts auch nach wiederholter Säulenchromatographie nicht gelang. Mit besserem Erfolg verlief die Oxidation von **17** mit einem großen Überschuß an Oxidationsmittel und nachfolgender Methylierung des Rohprodukts mit Diazomethan. Durch Schichtchromatographie erhält man den gut kristallisierenden Methylester **29** mit  $\nu_{\text{C=O}}$  1730  $\text{cm}^{-1}$  und  $\delta_{\text{H}}$  = 3.95 (s, 3H).

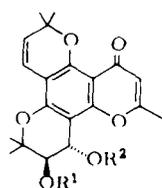
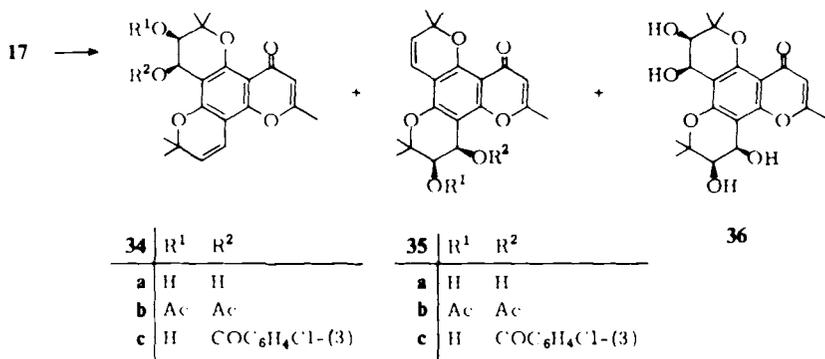
Nach dem kürzlich von *Payard und Couquelet*<sup>32)</sup> beschriebenen Verfahren zur Darstellung von 2-Hydroxymethylchromonen aus den entsprechenden Estern konnten wir **29** glatt mit Natriumborant in Methanol zum primären Alkohol **18** reduzieren, der in allen Eigenschaften mit Cneorum-Chromon-P übereinstimmt.

Umständlicher war die Konstitutionsermittlung für Cneorum-Chromon-Q, dessen Formel **20** ebenfalls durch Synthese bewiesen wurde. In der Chromon-Reihe haben *Dean und Robinson*<sup>20)</sup> früher das einfacher gebaute *trans*-Greveiglycol **31** aufgefunden, das sich von dem oben beschriebenen Alloptaeroxylinmethylether **13** ableitet. Auch in der Cumarin-Reihe kennt man die ähnlich gebauten optisch aktiven *cis*- und *trans*-Glycole **33** und **32**, die *H. Schmid et al.*<sup>33)</sup> untersucht haben.

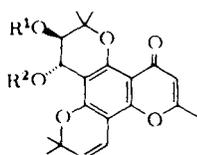
Im vorliegenden Fall leiten sich von dem zugrunde liegenden Chromon **17** mit zwei Chromenringen vier isomere vicinale Diole ab, deren Synthesen wir nach bekannten Verfahren<sup>34)</sup> durchgeführt haben. Die Umsetzung von **17** mit 1 Moläquiv. Osmiumtetroxyd in Dioxan liefert nach chromatographischer Auftrennung der Reaktionsprodukte neben Ausgangsmaterial die *cis*-Diole **34a** und **35a** mit der Summenformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$  und das sterisch einheitliche Tetrol **36**, dessen OH-Gruppen wahrscheinlich alle gleichgerichtet stehen. Die  $R_f$ -Werte der Diole ( $\text{SiO}_2$ , Essigester/Aceton 9:1) unterscheiden sich auffallend mit 0.41 für **34a** und 0.28 für **35a**. Die Zuordnung ergibt sich aus dem Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit dem Spektrum von **17** (vgl. Tab. 1) und zwar aus den nach tiefstem Feld verschobenen Dubletts, bei  $\delta = 6.71$  für 8-H des  $\Delta^7$ -*cis*-Diols **34a** und bei  $\delta = 6.60$  für 4-H des  $\Delta^3$ -*cis*-Diols **35a**.

Gravierender ist der Unterschied bei den UV-Spektren der *cis*-Diole, die nach Vergleich mit den in Tab. 3 angegebenen Referenzspektren eine sichere Zuordnung erlauben.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Diacetate **34b** und **35b** geben ebenfalls einen Hinweis zur Konstitution, da in **35b** das Singulett für 10- $\text{CH}_3$  durch die benachbarte Acetatgruppe an C-8 nach höherem Feld bis  $\delta = 2.14$  verschoben wird.



37	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	H	COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C1-(3)
b	H	H
c	Ac	Ac



38	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	H	COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C1-(3)
b	H	H
c	Ac	Ac

Die Oxidation von 17 mit *m*-Chlorperbenzoesäure zur Darstellung der *trans*-Diol verläuft unübersichtlicher. Nach Umsetzung mit 1 Moläquiv. Persäure in Chloroform werden nach 2–3 Tagen an Stelle der Epoxide drei kristallisierte *m*-Chlorbenzoate der Summenformel C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>ClO<sub>7</sub> durch chromatographische Auftrennung isoliert; in den Verbindungen stehen die Aroylreste alle  $\alpha$ -ständig zum aromatischen Ring. Ihre <sup>1</sup>H-NMR-Spektren haben nach D<sub>2</sub>O-Austausch jeweils zwei Dubletts bei 6.60/4.15, 6.60/3.99 und 6.21/3.93, jedes Dublett für 1H mit *J* = 4.4 bzw. 4.25 Hz. Nach den UV-Spektren haben zwei *m*-Chlorbenzoate die  $\Delta^3$ - und eines die  $\Delta^7$ -Doppelbindung. Bei den  $\Delta^3$ -Derivaten sind die Singulets für 10-CH<sub>3</sub> bis  $\delta$  = 1.98 bzw. 1.94 nach hohem Feld verschoben; das  $\Delta^7$ -Derivat zeigt dagegen mit  $\delta$  = 2.28 die normale Lage, verschiebt aber das Dublett für 8-H bis 6.62 deutlich nach höherem Feld.

Die Verseifung des  $\Delta^7$ -Derivats 38a vom Schmp. 207°C führt wie erwartet zum  $\Delta^7$ -*trans*-Diol 38b, charakterisiert durch das Diacetat 38c; der *R<sub>F</sub>*-Wert des Diols liegt im Vergleich mit 34a bei 0.31. Das synthetische Diol ist von dem oben beschriebenen Naturstoff verschieden.

Die Verseifung der isomeren  $\Delta^3$ -*m*-Chlorbenzoate liefert aus 35c vom Schmp. 186°C das bekannte  $\Delta^3$ -*cis*-Diol 35a und aus 37a vom Schmp. 176°C das noch fehlende  $\Delta^3$ -*trans*-Diol 37b vom Schmp. 245°C, charakterisiert durch sein Diacetat 37c. Unter den vier Diolen hat 37b den kleinsten *R<sub>F</sub>*-Wert 0.21. Die UV-Spektren von 37b und 38b in Tab. 3 bestätigen die Konstitution. Das nicht isolierte  $\Delta^7$ -*m*-Chlorbenzoat 34c wurde nur indirekt durch Verseifung zu 34a nachgewiesen.

Tab. 3. UV-Spektren (CH<sub>3</sub>OH) von **34a**, **35a**, **37b**, **38b** und den Referenzsubstanzen A und B in nm (lg ε)

	A <sup>a)</sup>	B <sup>b)</sup>	34a	38b	35a	37b <sup>c)</sup>
$\lambda_{\max}$	–	227 (4.42)	223 (4.18)	223 (4.20)	225 (4.31)	225 (4.43)
	263 (4.41)	267 (4.54)	267 (4.51)	264 (4.57)	272 (4.40)	272 (4.55)
	330 (2.76)	345 (3.57)	335 (3.58)	335 (3.63)	–	–
$\lambda_{\min}$	209 (3.88)	210 (3.73)	209 (4.14)	208 (4.14)	205 (4.18)	206 (4.28)
	–	246 (3.90)	233 (4.12)	232 (4.15)	242 (3.99)	242 (4.11)
	313 (2.70)	–	315 (3.50)	315 (3.55)	–	–
$\lambda_{\text{sh}}$	240 (4.12)	239 (4.34)	–	–	–	–
	256 (4.37)	–	258 (4.41)	258 (4.54)	280 (4.36)	280 (4.51)
	298 (2.76)	300 (3.59)	300 (3.58)	300 (3.63)	310 (3.40)	310 (3.83)
	–	318 (3.58)	–	–	335 (3.30)	335 (3.51)

<sup>a)</sup> A = Alloptoeroxylinmethylether (**13**) (diese Arbeit). – <sup>b)</sup> B = 6-(3-Methyl-2-butenyl)-alloptoeroxylin<sup>(3)</sup>. – <sup>c)</sup> **37b** = Cneorum-Chromon-Q (**20**).

Mit Cneorum-Chromon-Q (**20**) stimmt das *trans*-Diol **37b** nach  $R_f$ -Wert und allen Spektren überein; die doppelte Bezifferung **20/37b** wurde wegen der noch unbekanntenen Konfiguration des Naturstoffs beibehalten.

Die Bildung von *cis*-Diolen bei der Persäureoxidation ist bei Stilben-Derivaten bekannt<sup>35,36</sup>, auch wurde beim *trans*-Greveiglycol (**31**)<sup>20</sup> und den Diolen **32** und **33** der Cumarin-Reihe<sup>33</sup> eine Epimerisierung über Carbonium-Ionen mehrfach beschrieben. Bei den von **17** abgeleiteten Diolen fanden wir, daß sich das *cis*-Diol **35a** schon beim Chromatographieren an Kieselgel in Gegenwart von Methanol verändert. Durch zweidimensionale Schichtchromatographie mit dem Laufmittel Ether/Methanol (20:1) läßt sich die Umlagerung zum *trans*-Diol **37b** mit kleinerem  $R_f$ -Wert nachweisen. Unter den gleichen Bedingungen sind die drei anderen Diole stabil. Das Auftreten von Kristallmodifikationen oder Mischkristallen hat die Untersuchung der Diole erschwert. Da die synthetisch dargestellten Verbindungen nur zum Konstitutionsbeweis der Naturstoffe benötigt wurden, haben wir uns um die Verbesserung der Ausbeuten nicht bemüht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie* – für die Mittel zur Durchführung der Arbeit, Herrn Dr. *Remberg*, Göttingen, für die Massenspektren mit Hochauflösung, Herrn Dr. *Sinnwell*, Hamburg, für die Messung und Auswertung des 270-MHz-Spektrums und desgleichen Herrn Dr. *Wolff*, Kiel, für das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum.

## Experimenteller Teil

UV: Spektralphotometer DMR 10 der Fa. C. Zeiss. – IR: Gitterspektrophotometer 421 der Fa. Perkin-Elmer. – NMR: Varian EM 391 und Bruker HX-90-15'. – MS: Atlas CH 4 mit Festkörperionenquelle. – Elementaranalyse: Frau *I. Beetz*, Mikroanalytisches Laboratorium, Kronach. – DC: Fertigplatten Sil G-25 UV<sup>254</sup> und Fertigfolien Polygram Sil G/UV<sup>254</sup> der Fa. Macherey, Nagel & Co., Laufmittel: Essigester/Aceton (9:1) = LM.I, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton (9:1) = LM.II, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton (10:2) = LM.III. – Präp. DC: Kieselgel PF 254 (ohne Gipszusatz) der Fa. E. Merck. – SC: Kieselgel Merck HF 254 Typ 60. – Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

A. *Neochamaelea pulverulenta*: 3 kg lufttrockene und feingemahlene Blätter und Zweige der Droge (Ernte April 1977 auf Gran Canaria, Barranco de Fataga) wurden mit 12 l Benzol perkoliert und das Perkolat durch Filtration über Aktivkohle vom Chlorophyll befreit. Der Rückstand des Filtrats wurde an Kieselgel durch SC mit dem Laufmittel Petrolether (30 – 60 °C) und steigenden Mengen Ether bis 1 : 1, zuletzt mit reinem Ether eluiert und in 15 Fraktionen unterteilt. Durch Feinaufreinigung (SC und präp. DC) wurden folgende Chromone isoliert:

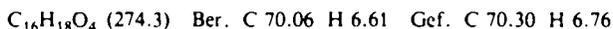
Frakt. Nr.	Laufmittel	Formel	Ausbeute in mg %	
5	Methylenchlorid/Ether (9 : 1)	8	140.0	0.00467
7	Petrolether/Diisopropylether (1 : 1)	1	61.0	0.00203
8	Petrolether/Ether (1 : 1)	4	135.0	0.00450
9	Methylenchlorid/Diisopropylether (1 : 1)	4		
10	durch Kristallisation	2	130.0	0.00434
13	Ether	10	142.0	0.00472
14	Methylenchlorid/Aceton (9 : 1)	6	4.5	0.00015

5-Hydroxy-2,2,8-trimethyl-2H,6H-benzo[1,2-b:5,4-b']dipyran-6-on (*Cneorum-Chromon-M* = *Dehydroisopeucenin*<sup>21)</sup> = *Spatheliachromen*<sup>16)</sup>) (1): Schmp. 140 °C (aus Methanol); nach Schmp. und IR-Spektrum übereinstimmend mit synthetischem Dehydroisopeucenin<sup>11)</sup>.

8-(Acetoxymethyl)-6,9-dihydro-5-hydroxy-2-methyl-4H-pyrano[3,2-h][1]benzoxepin-4-on (*Cneorum-Chromon-N* = *Ptaeroxylinolacetat*<sup>4,19)</sup>) (2): Schmp. 160 °C (aus Ether); DC (SiO<sub>2</sub>/Ether):  $R_F = 0.84$ . – IR (KBr): 1723 (CO Ester), 1660, 1640, 1625, 1599 cm<sup>-1</sup> (Chromon). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.1$  (s, 5-OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O), 6.50 (s, 11-H), 6.08 (s(br), 7-H), 6.03 (s, 3-H), 4.63 (s, AcOCH<sub>2</sub>), 4.43 (s, 9-H<sub>2</sub>), 3.55 (d,  $J = 6$  Hz, 6-H<sub>2</sub>), 2.33 (s, 2-CH<sub>3</sub>), 2.02 (s, OCOCH<sub>3</sub>). – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max}$  230 nm (lg  $\epsilon$  4.08), 240 (4.03), 2.52 (4.04), sh 258 (4.03), 325 (3.36). – MS (70 eV):  $m/e = 316$  (100%, M<sup>+</sup>), 273 (10, M – CH<sub>3</sub>CO), 257 (80, M – CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>), 243 (94, M – CH<sub>2</sub>OAc), 277 (24), 216 (54), 205 (20), 192 (17), 177 (25).

*Verseifung zu Ptaeroxylinol*<sup>19)</sup> (3): In Methanol mit verd. Natriumcarbonatlösung bei Raumtemp. 48 h: Schmp. 145 °C (aus Methanol/Ether), (Lit.<sup>19)</sup> Schmp. 135 °C; DC (SiO<sub>2</sub>/Ether):  $R_F = 0.67$ . – IR (KBr): 3270, 3170 (OH), 1660, 1630, 1595, 1580 (Chromon), 1452, 1382, 1335, 1273, 1168, 1150, 1108, 1087, 990, 893, 782, 694 cm<sup>-1</sup>.

5-Hydroxy-7-methoxy-2-methyl-8-(3-methyl-2-butenyl)chromon (*Cneorum-Chromon-O* = *Heteropeuceninmethylether*<sup>22)</sup>) (4): Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 96 °C (aus Ether), (Lit.<sup>22)</sup> Schmp. 87 – 88 °C, Lit.<sup>23)</sup> Schmp. 110 °C). – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max}$  203 nm (lg  $\epsilon$  4.17), 260 (4.07), 298 (2.99), 330 (2.94), sh 217 (4.00), 252 (4.05). – IR (KBr): 3070 (OH), 1668, 1622, 1598 cm<sup>-1</sup> (Chromon). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 12.75$  (s, OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O), 6.35 (s, 6-H), 6.00 (s, 3-H), 5.12 (t,  $J = 7$  Hz, 2'-H), 3.85 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.38 (d,  $J = 7$  Hz, 1'-H<sub>2</sub>), 2.30 (s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.79 und 1.65 (2  $\times$  s, 3'-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – MS (70 eV):  $m/e = 273$  (73%, M<sup>+</sup>), 259 (100, M – CH<sub>3</sub>), 219 (15,  $m/e = 259 - CH_3C \equiv CH$ ), 206 (51, M – CH<sub>3</sub>C  $\equiv$  CH – CO).



8-(Acetoxymethyl)-8,9-dihydro-5,8-dihydroxy-2-methyl-4H-pyrano[3,2-h][1]benzoxepin-4-on (*Cneorum-Chromon-F-monoacetat*) (6): Schmp. 163 °C (aus Ether/Aceton). – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max}$  215 nm (lg  $\epsilon$  3.41), 230 (3.42), 268 (4.03), 333 (3.00). – IR (KBr): 3395 scharf (OH), 1715, 1250 (Acetat), 1645, 1622, 1597 cm<sup>-1</sup> (Chromon). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.5$  (s, OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O), 6.93 (d,  $J = 12.5$  Hz, 6-H), 6.47 (s, 11-H), 6.05 (s, 3-H), 5.85 (d,  $J = 12.5$  Hz, 7-H), 4.23 und 4.06 (2  $\times$  d,  $J = 11$  Hz, 9-H<sub>2</sub>), 4.19 (s, AcOCH<sub>2</sub>), 2.79 (s, OH, aus-

tauschbar mit D<sub>2</sub>O), 2.33 (s, 2-CH<sub>3</sub>), 2.12 (s, OCOCH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 332 (19%, M<sup>+</sup>), 259 (100, M – CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 243 (16), 231 (15), 217 (11), 203 (7).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> (332.3) Ber. C 61.44 H 4.85 Gef. C 61.75 H 4.74

*5-Hydroxy-7-methoxy-2-methyl-6,8-bis(3-methyl-2-butenyl)chromon (Cneorum-Chromon-H-7-methylether) (8)*: Orangefarbenes dickflüssiges Öl, mit Kristallen durchsetzt. – UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> 256 nm (lg ε 4.16), 335 (3.47), sh 226 (4.21), 243 (4.13). – IR (CCl<sub>4</sub>): 1655, 1620, 1600 cm<sup>-1</sup> (Chromon). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.8 (s, OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O), 6.10 (s, 3-H), 5.2 (mc, 2 × 2'-H), 3.8 (s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.40 (t, *J* = 7 Hz, 2 × 1'-H<sub>2</sub>), 2.35 (s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.80 und 1.70 (2 × s, 2 × (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR: Vgl. Tab. 4. – MS (70 eV): *m/e* = 342 (77%, M<sup>+</sup>), 327 (7, M – CH<sub>3</sub>), 311 (3, M – CH<sub>3</sub>O), 299 (100, *m/e* = 327 – CO), 287 (78, M – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>), 273 (8, M – C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>), 271 (12), 217 (26).

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> · 1/2 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> (378.4) Ber. C 74.57 H 8.52 Gef. C 74.45 H 8.56

Tab. 4. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **8** in CDCl<sub>3</sub>, δ(ppm)

C-2	166.93 s	C-7	162.18 s	C-3'/3''	131.41 s
3	108.44 d	8	107.27 s	4'/4''	25.67 q
4	183.04 s	8a	157.67 s	5'/5''	17.82 q
4a	112.92 s	1'	29.80 t*	7-OCH <sub>3</sub>	61.77 q
5	153.67 s	1''	22.68 t*	2-CH <sub>3</sub>	20.37 q
6	117.92 s	2'/2''	122.73 d		

*5-Hydroxy-10-(3-methoxy-3-methyl-1-butenyl)-2,2,8-trimethyl-2H,6H-benzo[1,2-b:5,4-b']dipyrans-6-on (Cneorum-Chromon-K-3'-methylether<sup>11</sup>) (10)*: Schmp. 127°C (aus Ether/n-Hexan), (Lit.<sup>11</sup>) Schmp. 126 – 127°C). Nach Misch.-Schmp. und IR-Spektrum mit dem künstlich dargestellten Methylether<sup>11</sup> übereinstimmend.

**B. Cneorum tricoccon**: 3 kg lufttrockene und feingemahlene Blätter und Zweige der Droge (Ernte März 1977 auf Mallorca) wurden mit 7 l Benzol in ein Chromatographierohr eingeschlämmt und mit 14 l Benzol/15% Methanol weiter perkoliert. Zur Entfernung des Chlorophylls wurde die ablaufende Flüssigkeit über eine Schicht Aktivkohle/Kieselgel 1:1 (600 g) filtriert und das Filtrat in 3 Fraktionen aufgefangen. Fraktion 2 wurde untersucht und der Rückstand nach Abdampfen durch SC an SiO<sub>2</sub> mit dem Laufmittel Petrolether (30 – 60°C) und steigenden Mengen Aceton bis 60% aufgetrennt. Nach Unterteilung des Eluats in 14 Fraktionen wurden die Tetra- und Penta-nortriterpenoide durch aufwendige Operationen mit den verschiedensten Laufmitteln aufgetrennt und dabei die folgenden Chromone isoliert:

Fraktion	Formel	Ausbeute in	
		mg	%
2.10 – 2.11	<b>13</b>	85.0	0.00284
2.12 – 2.13	<b>16</b>	9.6	0.00032
2.12 – 2.13	<b>18</b>	10.2	0.00034
2.14	<b>20</b>	11.0	0.00037
2.14	<b>24</b>	8.9	0.00029

*5-Methoxy-2,8,8-trimethyl-4H,8H-benzo[1,2-b:3,4-b']dipyrans-4-on (Cneorum-Chromon-D-methylether = Alloptaeroxylinmethylether<sup>5,20</sup>) (13)*: Schmp. 154°C (aus Ether), (Lit.<sup>5</sup>) Schmp. 154 – 156°C, Lit.<sup>20</sup>) Schmp. 155 – 157°C). – UV: Vgl. Tab. 3. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.70 (d, *J* = 10 Hz, 10-H), 6.28 (s, 6-H), 6.00 (s, 3-H), 5.56 (d, *J* = 10 Hz, 9-H), 3.92 (s, OCH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.48 (s, 8-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 272 (36%, M<sup>+</sup>), 257 (100, M – CH<sub>3</sub>). – Synthese aus **12** mit Diazomethan in Ether: Schmp. 154°C, IR-Spektren übereinstimmend.

*10-(Hydroxymethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-2H,6H,12H-benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b']tripyran-12-on (Cneorum-Chromon-P) (18)*: Schmp. 192°C (aus Aceton) und 179°C (aus Ether); DC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 7:3):  $R_F = 0.43$ . – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max}$  223 nm (lg  $\epsilon$  4.06), 243 (4.12), 272 (4.11), 285 (4.12), sh 295 (4.05), 330 (2.88), 350 (2.77). – IR (KBr): 3360 (OH), 1660, 1615, 1575 (Chromon), 1473, 1448, 1423, 1385, 1370, 1320, 1288, 1203, 1140–1110, 995, 860, 765, 760, 715, 600 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.61$  und  $6.58$  (2 × d,  $J = 10$  Hz, 8- und 4-H),  $6.13$  (s, 11-H),  $5.54$  und  $5.49$  (2 × d,  $J = 10$  Hz, 7- und 3-H),  $4.44$  (d,  $J = 7$  Hz, CH<sub>2</sub>OH),  $3.96$  (t,  $J = 7$  Hz, CH<sub>2</sub>OH),  $1.50$  und  $1.45$  (2 × s, 2 × (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – MS (70 eV):  $m/e = 340$  (27%, M<sup>+</sup>), 325 (100, M – 15), 323 (5, M – 17), 307 (4, M – 15 – 18), 155 (10), 127 (8).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (340.4) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.75 H 5.72

*Acetat (19)*: Schmp. 152°C (aus Ether); DC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 7:3):  $R_F = 0.78$ . – IR (KBr): 1752 und 1240 cm<sup>-1</sup> (Acetat). – MS (70 eV):  $m/e = 382$  (52%, M<sup>+</sup>).

*10-(3-Hydroxy-3-methyl-1-butenyl)-5-methoxy-2,2,8-trimethyl-2H,6H-benzo[1,2-b:5,4-b']dipyran-6-on (Cneorum-Chromon-K-5-methylether) (11)*: Schmp. 166°C (aus Ether); DC (SiO<sub>2</sub>, LM.III):  $R_F = 0.33$ . – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max}$  272 nm (lg  $\epsilon$  4.49), sh 250 (4.20), 335 (3.54). – IR (KBr): 3445 scharf (OH), 1655, 1623, 1585 (Chromon), 1468, 1388, 1363, 1208, 1120, 1110, 1035, 980, 850 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.80$  (s, 1'- und 2'-H),  $6.70$  und  $5.71$  (2 × d,  $J = 10$  Hz, 3- und 4-H),  $6.00$  (s, 7-H),  $3.85$  (s, OCH<sub>3</sub>),  $2.30$  (s, 8-CH<sub>3</sub>),  $1.67$  (s(br), OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O),  $1.48$  und  $1.45$  (2 × s, 2 × (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – MS (70 eV):  $m/e = 356$  (100%, M<sup>+</sup>), 341 (77, M – 15), 338 (14, M – 18), 323 (16, M – 15 – 18), 305 (11), 297 (33), 283 (25,  $m/e = 323 - CH_3C \equiv CH$ ), 279 (19).

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> Ber. 356.16236 Gef. 356.16233

*Cneorum-Chromon-K (9)*<sup>11</sup> und Diazomethan in Ether: nach 48 h DC (SiO<sub>2</sub>, LM. III):  $R_F = 0.33$ .

*Cneorum-Chromon-I (14)*<sup>11</sup> und Diazomethan in Ether: nach 48 h DC (SiO<sub>2</sub>, LM. III):  $R_F = 0.23$ .

*trans-7,8-Dihydro-7,8-dihydroxy-2,2,6,6,10-pentamethyl-2H,6H,12H-benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b']tripyran-12-on (Cneorum-Chromon-Q) (20)*: Schmp. 244°C (aus Methanol/Ether)<sup>25</sup>; DC (SiO<sub>2</sub>, LM. I):  $R_F = 0.21$ . – UV: Vgl. Tab. 3. – IR (KBr): 3310 und 3260 (OH), 1657, 1620, 1587 (Chromon), 1468, 1390, 1360, 1210, 1177, 1137, 1115, 1040, 855, 760, 739, 697 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>5</sub>]Pyridin):  $\delta = 6.90$  und  $5.59$  (2 × d,  $J = 10$  Hz, 4- und 3-H),  $5.98$  (s, 11-H),  $5.47$  und  $4.30$  (2 × d,  $J = 4.5$  Hz, 8- und 7-H),  $4.81$  (s(br), 2 × OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O),  $1.95$  (s, 10-CH<sub>3</sub>),  $1.80$  und  $1.70$  (2 × s, 6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $1.52$  (s, 2-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – MS (70 eV):  $m/e = 358$  (17%, M<sup>+</sup>), 343 (53, M – 15), 340 (25, M – 18), 325 (98, M – 15 – 18), 297 (7,  $m/e = 325 - CO$ ), 285 (3), 271 (100,  $m/e = 343 - 72$ ), 255 (15), 243 (7), 231 (16), 215 (15).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> Ber. 358.14164 Gef. 358.14161

*7,7',8,8'-Tetrahydro-2,2,2',2',6,6,6',6',10,10'-decamethylcyclobuta[1,2-c:4,3-c']-cis-7,8,7',8'-trans-7,7',8,8'-syn-bis[2H,6H,12H-benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b']tripyran]-12,12'-dion (Cneorum-Chromon-R) (24)*: Schmp. 247°C (aus Aceton/Ether); DC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 8:2):  $R_F = 0.1$ . – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max}$  234 nm (lg  $\epsilon$  4.70), 272 (4.75),  $\lambda_{min}$  250 (4.57), sh 285 (4.57), 345 (3.81). – IR (KBr): 3050, 2962, 2920, 2660, 1623, 1582, 1465, 1450, 1432, 1408, 1387, 1358, 1340, 1200, 1133, 1103, 1021, 970, 878, 840, 723 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: Vgl. Tab. 1. – MS (70 eV):  $m/e = 648$  (2.3%, M<sup>+</sup>), 368 (11), 324 (100, 1/2 M<sup>+</sup>), 309 (70, 1/2 M – CH<sub>3</sub>), 243 (17,  $m/e = 309 - C_5H_6$ ), 192 (73, 1/2 M – 2 × C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>).

C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub> Ber. 648.27233 Gef. 648.27234

**Pyrolyse von 24:** Bei 350°C/10<sup>-3</sup> Torr bildet sich eine sehr geringe Menge Sublimat und ein polymerer Rückstand; DC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 8:2): Sublimat  $R_F$  0.1 = Ausgangsmaterial,  $R_F$  = 0.5 unbekanntes Produkt, Rückstand  $R_F$  = 0. Unter den Versuchsbedingungen sublimiert 17 und hat  $R_F$  = 0.68.

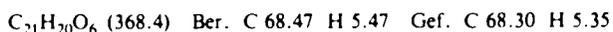
### C. Synthesen mit Chromon-A

#### Gleichgewicht zwischen Chromon-A und Chromon-G

a) 100.0 mg reines Chromon-A (17)<sup>11)</sup> werden in 10 ml Ethanol 60 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen wird der Rückstand durch präp. DC (SiO<sub>2</sub>/Ether) aufgetrennt. Aus der schneller laufenden Zone werden durch Umkristallisieren aus Isopropylalkohol/Ether Kristalle vom Schmp. 173°C erhalten; Ausb. 8.0 mg (8%). Die Verbindung stimmt nach Schmp., Misch.-Schmp. und IR-Spektrum mit Chromon-G (28)<sup>13)</sup> überein.

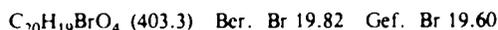
b) 22.0 mg reines Chromon-G (28)<sup>13)</sup> werden in 10 ml Methylenchlorid 15 Tage bei Raumtemp. gerührt. Durch präp. DC (SiO<sub>2</sub>, Petrolether (30–60°C)/Aceton 8:2) wird der fluoreszierende Stoff abgetrennt: Schmp. 149–150°C (aus Ether), Ausb. 9.90 mg (45%), nach Schmp., Misch.-Schmp. und IR-Spektrum mit Chromon-A (17)<sup>11)</sup> übereinstimmend.

**2,2,6,6-Tetramethyl-12-oxo-2H,6H,12H-benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']tripryan-10-carbonsäuremethylester (29):** 200.0 mg (0.618 mmol) 17<sup>11)</sup> und 400.0 mg (3.6 mmol) Selendioxid werden in 5 ml Dioxan 2 h bei 100°C gerührt. Das Filtrat wird stark eingengt, mit etherischer Diazomethanlösung versetzt und das Methylierungsprodukt durch präp. DC (SiO<sub>2</sub>/Essigester) gereinigt: derbe gelbe Kristalle vom Schmp. 166°C (aus Methanol/Ether), Ausb. 18.0 mg (7.9%); DC (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 10:1):  $R_F$  = 0.68. – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  249 nm (lg  $\epsilon$  4.26), 298 (3.96), 321 (3.95). – IR (KBr): 1730 (CO Ester), 1660, 1630, 1590 (Chromon), 1573, 1370, 1260, 1133, 990, 770, 705 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 6.62 (s, 11-H), 6.72, 6.62, 5.76 und 5.70 (4 × d,  $J$  = 10 Hz, 4 × Olefin-H), 3.95 (s, OCH<sub>3</sub>), 1.50 und 1.45 (2 × s, 2 × (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – MS (70 eV):  $m/e$  = 368 (26%, M<sup>+</sup>), 353 (100, M – CH<sub>3</sub>).



**Reduktion mit Natriumborant<sup>32)</sup>:** Die Lösung von 16.0 mg (0.044 mmol) 29 in 1 ml Methanol wird nach Zugabe von 1.90 mg (0.05 mmol) Natriumborant 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man reinigt durch präp. DC (SiO<sub>2</sub>, LM.III): farblose Kristalle vom Schmp. 179°C (aus Ether), nach Misch.-Schmp. und IR-Spektrum mit 18 übereinstimmend; Ausb. 9.6 mg (65%).

**7-Brom-2,2,6,6,10-pentamethyl-2H,6H,12H-benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']tripryan-12-on (30):** Eine Lösung von 3.50 g (10.8 mmol) 17<sup>11)</sup>, 1.80 g (10.1 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 20.0 mg Dibenzoylperoxid in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff wird unter Bestrahlen mit einer 100-W-Lampe 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Der Rückstand des Filtrats wird durch SC (SiO<sub>2</sub>, Chloroform/Aceton 10:1) aufgetrennt: farblose Kristalle vom Schmp. 139°C (aus Ether), Beilstein positiv, mit Silbernitrat in Ethanol bei Raumtemp. keine Fällung; Ausb. 1.84 g (42%). – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  203 nm (lg  $\epsilon$  4.00), 226 (4.01), 245 (4.09), 270 (4.12), 284 (4.13), sh 256 (4.09), 294 (4.08), 360 (3.29). – IR (KBr): 1660, 1640, 1625, 1575 (Chromon). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.06 (s, 8-H), 6.56 und 5.58 (2 × d,  $J$  = 10 Hz, 4- und 3-H), 5.91 (s, 11-H), 2.28 (s, 10-CH<sub>3</sub>), 1.60 und 1.51 (2 × s, 2 × (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). – MS (70 eV):  $m/e$  = 402/404 (1:1) (62%, M<sup>+</sup>), 387/389 (1:1) (100, M – 15), 369/371 (1:1) (18, M – 15 – 18), 323 (40, M – Br), 307 (38, M – 15 – HBr).



**Umsetzung von 17 mit Osmiumtetroxid:** 0.638 g (1.97 mmol) 17<sup>11)</sup> in 20 ml Dioxan werden mit einer Lösung von 0.50 g (1.97 mmol) Osmiumtetroxid in 20 ml Dioxan versetzt; die Mischung läßt man 48 h stehen, sättigt dann mit H<sub>2</sub>S-Gas, filtriert und trennt das Rohprodukt durch SC (SiO<sub>2</sub>/Essigester) auf:

*cis-3,4-Dihydro-3,4-dihydroxy-2,2,6,6,10-pentamethyl-2H,6H,12H-benzo[1,2-b':3,4-b'':5,6-b''']-tripyran-12-on (34a)*: Schmp. 182°C (aus Aceton) und 198°C (aus Essigester): DC (SiO<sub>2</sub>, LM.I):  $R_f = 0.41$ ; Ausb. 130.0 mg (18.4%). – UV: Vgl. Tab. 3. – IR (KBr): 3320, 3230 (OH), 1662, 1639, 1613, 1598 cm<sup>-1</sup> (Chromon). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/D<sub>2</sub>O):  $\delta = 6.71$  und  $5.56$  (2 × d,  $J = 10$  Hz, 8- und 7-H),  $5.92$  (s, 11-H),  $4.98$  und  $3.82$  (2 × d,  $J = 5.5$  Hz, 4- und 3-H),  $2.25$  (s, 10-CH<sub>3</sub>),  $1.53$  (s, CH<sub>3</sub>),  $1.50$  (s, 2 × CH<sub>3</sub>),  $1.47$  (s, CH<sub>3</sub>). – MS (30 eV):  $m/e = 358$  (30%, M<sup>+</sup>), 343 (100, M - 15), 271 (91, M - 15 - 72).

*cis-7,8-Dihydro-7,8-dihydroxy-2,2,6,6,10-pentamethyl-2H,6H-12H-benzo[1,2-b':3,4-b'':5,6-b''']-tripyran-12-on (35a)*: Schmp. 190°C (aus Aceton) und 207°C (aus Essigester): DC (SiO<sub>2</sub>, LM.I):  $R_f = 0.28$ , Ausb. 57.0 mg (8.1%). – UV: Vgl. Tab. 3. – IR (KBr): 3370 (OH), 1655, 1613, 1572 cm<sup>-1</sup> (Chromon). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.60$  und  $5.53$  (2 × d,  $J = 10$  Hz, 4- und 3-H),  $5.90$  (s, 11-H),  $5.09$  und  $3.81$  (2 × m, 8- und 7-H),  $3.1$  (m, 2 × OH),  $2.28$  (s, 10-CH<sub>3</sub>),  $1.59$ ,  $1.51$ ,  $1.48$ ,  $1.46$  (4 × s, 4 × CH<sub>3</sub>); [D<sub>2</sub>]Pyridin/D<sub>2</sub>O:  $5.32$  und  $4.09$  (2 × d,  $J = 5.5$  Hz, 8- und 7-H). – MS (70 eV):  $m/e = 358$  (16%, M<sup>+</sup>), 343 (100, M - 15), 271 (82, M - 15 - 72).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (358.4) Ber. C 67.02 H 6.19 34a: Gef. C 66.78 H 6.18

35a: Gef. C 67.09 H 6.28

35a ist labil und zersetzt sich beim Chromatographieren an SiO<sub>2</sub> in Gegenwart von Methanol.

*cis-3,4-syn-cis-7,8-Tetrahydro-3,4,7,8-tetrahydroxy-2,2,6,6,10-pentamethyl-2H,6H,12H-benzo[1,2-b':3,4-b'':5,6-b''']tripyran-12-on (36)*: Schmp. 165°C (aus Aceton); DC (SiO<sub>2</sub>, LM.I):  $R_f = 0.1$ , Ausb. 98.0 mg (12.7%). – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max}$  212 nm (lg  $\epsilon$  4.34), 249 (4.38), 257 (4.38), 290 (3.88). – IR (KBr): 3400 breit (OH), 1660, 1620, 1595 (Chromon), 1470 - 1450, 1388, 1352, 1205, 1180, 1130 - 1110, 1070, 1010, 975, 855 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>2</sub>]DMSO/D<sub>2</sub>O):  $\delta = 5.88$  (s, 11-H)  $4.88$  und  $4.67$  (2 × d,  $J = 4.5$  Hz, 8- und 4-H),  $3.63$  und  $3.52$  (2 × d,  $J = 4.5$  Hz, 7- und 3-H),  $2.26$  (s, 10-CH<sub>3</sub>),  $1.42$ ,  $1.35$ ,  $1.31$ ,  $1.29$  (4 × s, 4 × CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e = 374$  (0.5%, M - H<sub>2</sub>O),  $356$  (19, M - 2H<sub>2</sub>O),  $328$  (28,  $m/e = 356 - CO$ ),  $313$  (100,  $m/e = 328 - CH_3$  mit  $m^+$  298.5 für 328 → 313), 285 (14), 259 (6), 257 (3), 243 (8), 217 (15).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (392.4) Ber. C 61.21 H 6.17 Gef. C 60.86 H 6.23

*Diacetat 34b*: Schmp. 196°C (aus Aceton/Ether); DC (SiO<sub>2</sub>, Petrolether (30 - 60°C)/Aceton 7:3):  $R_f = 0.34$ . – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max}$  264 nm (lg  $\epsilon$  4.69), 330 (3.77). – IR (KBr): 1742, 1230 (Acetat), 1650, 1630, 1590 cm<sup>-1</sup> (Chromon). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.68$  und  $5.53$  (2 × d,  $J = 10$  Hz, 8- und 7-H),  $5.92$  (s, 11-H),  $6.31$  und  $5.21$  (2 × d,  $J = 4.5$  Hz, 4- und 3-H),  $2.26$  (s, 10-CH<sub>3</sub>),  $2.07$  und  $2.06$  (2 × s, 2 × OCOCH<sub>3</sub>),  $1.50$  und  $1.40$  (2 × s, 2 × (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

*Diacetat 35b*: Schmp. 205°C (aus Aceton/Ether); DC (SiO<sub>2</sub>, Petrolether (30 - 60°C)/Aceton 7:3):  $R_f = 0.37$ . – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max}$  225 nm (lg  $\epsilon$  4.36), 269 (4.36). – IR (KBr): 1768, 1743, 1235 (Acetat), 1665, 1633, 1587 cm<sup>-1</sup> (Chromon). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.59$  und  $5.55$  (2 × d,  $J = 10$  Hz, 4- und 3-H),  $5.92$  (s, 11-H),  $6.48$  und  $5.21$  (2 × d,  $J = 4.5$  Hz, 8- und 7-H),  $2.14$  (s, 10-CH<sub>3</sub>),  $2.07$ ,  $2.01$  (2 × s, 2 × OCOCH<sub>3</sub>),  $1.52$ ,  $1.50$ ,  $1.46$ ,  $1.42$  (4 × s, 4 × CH<sub>3</sub>).

*Umsetzung von 17 mit m-Chlorperbenzoesäure*: Man löst 1.62 g (5 mmol) 17<sup>(11)</sup> und 1.032 g (6 mmol) m-Chlorperbenzoesäure jeweils in 30 ml Chloroform, mischt die Lösungen und läßt 2 - 3 Tage bei Raumtemp. stehen. Nach Ausschütteln mit verd. Natriumcarbonatlösung und Wasser wird über Natriumsulfat getrocknet und durch SC (SiO<sub>2</sub>, Essigester) in die folgenden Verbindungen aufgetrennt:

*trans-7,8-Dihydro-7,8-dihydroxy-2,2,6,6,10-pentamethyl-12-oxo-2H,6H,12H-benzo[1,2-b':3,4-b'':5,6-b''']tripyran-8-(m-chlorbenzooil) (37a)*: Schmp. 176°C (aus Ether), Beilstein positiv; DC (SiO<sub>2</sub>, LM.II):  $R_f = 0.22$ ; Ausb. 190.0 mg (7.7%). – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max}$  229 nm (lg  $\epsilon$  4.41), 270 (4.35), sh 335 (3.34). – IR (KBr): 3340 scharf (OH), 1728 (CO Ester), 1668, 1625, 1585 cm<sup>-1</sup>

(Chromon). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 6.61$  und  $5.60$  ( $2 \times d$ ,  $J = 10$  Hz, 4- und 3-H),  $5.85$  (s, 11-H),  $6.60$  und  $3.99$  ( $2 \times d$ ,  $J = 4.25$  Hz, 8- und 7-H),  $1.94$  (s, 10- $\text{CH}_3$ ),  $1.58$ ,  $1.53$ ,  $1.51$  ( $3 \times s$ ,  $2 \times (\text{CH}_3)_2$ ).

*trans-3,4-Dihydro-3,4-dihydroxy-2,2,6,6,10-pentamethyl-12-oxo-2H,6H,12H-benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']tripyran-4-(m-chlorbenzoat)* (**38a**): Schmp.  $207^\circ\text{C}$  (aus Ether), Beilstein positiv; DC ( $\text{SiO}_2$ , L.M.II):  $R_f = 0.07$ ; Ausb.  $220.0$  mg (8.9%). – UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$   $203$  nm ( $\lg \epsilon$   $4.39$ ),  $238$  ( $4.05$ ),  $263.5$  ( $4.28$ ),  $333$  ( $2.95$ ), sh  $258$  ( $4.26$ ),  $290$  ( $3.00$ ),  $311$  ( $2.92$ ). – IR (KBr):  $3360$  breit (OH),  $1724$  (CO Ester),  $1658$ ,  $1625$ ,  $1595$   $\text{cm}^{-1}$  (Chromon). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 6.62$  und  $5.48$  ( $2 \times d$ ,  $J = 10$  Hz, 8- und 7-H),  $5.92$  (s, 11-H),  $6.21$  und  $3.93$  ( $2 \times d$ ,  $J = 4.4$  Hz, 4- und 3-H),  $2.28$  (s, 10- $\text{CH}_3$ ),  $1.56$ ,  $1.49$ ,  $1.32$ ,  $1.04$  ( $4 \times s$ ,  $2 \times (\text{CH}_3)_2$ ).

*cis-7,8-Dihydro-7,8-dihydroxy-2,2,6,6,10-pentamethyl-12-oxo-2H,6H,12H-benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']tripyran-8-(m-chlorbenzoat)* (**35c**): Schmp.  $186^\circ\text{C}$  (aus Ether), Beilstein positiv; DC ( $\text{SiO}_2$ , L.M.II):  $R_f = 0.29$ ; Ausb.  $178.0$  mg (7.2%). – UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$   $228$  nm ( $\lg \epsilon$   $4.39$ ),  $270$  ( $4.32$ ), sh  $340$  ( $3.30$ ). – IR (KBr):  $3350$  breit (OH),  $1730$  (CO Ester),  $1660$ ,  $1625$ ,  $1588$   $\text{cm}^{-1}$  (Chromon). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 6.60$  und  $5.60$  ( $2 \times d$ ,  $J = 10$  Hz, 4- und 3-H),  $5.88$  (s, 11-H),  $6.60$  und  $4.15$  ( $2 \times d$ ,  $J = 4.4$  Hz, 8- und 7-H),  $1.98$  (s, 10- $\text{CH}_3$ ),  $1.57$ ,  $1.51$  ( $2 \times s$ ,  $2 \times (\text{CH}_3)_2$ ). Die Verbindung zersetzt sich beim Chromatographieren an  $\text{SiO}_2$  in Gegenwart von Methanol.

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{ClO}_7$  (416.9) Ber. C 65.26 H 5.07 Cl 7.13 **38a**: Gef. C 65.24 H 5.13  
**37a**: Gef. C 65.09 H 5.25 Cl 7.21 **35c**: Gef. C 65.36 H 5.07

*trans-7,8-Dihydro-7,8-dihydroxy-2,2,6,6,10-pentamethyl-2H,6H,12H-benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']tripyran-12-on* (**37b**): Verseifung von **37a** mit verd. Natronlauge: Schmp.  $245^\circ\text{C}$  (aus Methylenchlorid); DC ( $\text{SiO}_2$ , L.M.I):  $R_f = 0.21$ . – UV: Vgl. Tab. 3. – IR (KBr):  $3310$ ,  $3260$  (OH),  $1657$ ,  $1620$ ,  $1587$   $\text{cm}^{-1}$  (Chromon). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 6.60$  und  $5.55$  ( $2 \times d$ ,  $J = 10$  Hz, 4- und 3-H),  $5.93$  (s, 11-H),  $4.85$  und  $3.80$  ( $2 \times d$ ,  $J = 4.5$  Hz, 8- und 7-H),  $2.28$  (s, 10- $\text{CH}_3$ ),  $1.51$  und  $1.33$  ( $2 \times s$ ,  $2 \times (\text{CH}_3)_2$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 358$  (18%,  $\text{M}^+$ ),  $271$  (100,  $\text{M} - 15 - 72$ ).

Die Verbindung stimmt nach dem  $R_f$ -Wert und allen Spektren mit Cneorum-Chromon-Q (20) überein.

*Diacetat* (**37c**): Schmp.  $217^\circ\text{C}$  (aus Ether).

*trans-3,4-Dihydro-3,4-dihydroxy-2,2,6,6,10-pentamethyl-2H,6H,12H-benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']tripyran-12-on* (**38b**): Verseifung von **38a** mit verd. Natronlauge: Schmp.  $184^\circ\text{C}$  (aus Ether); DC ( $\text{SiO}_2$ , L.M.I):  $R_f = 0.31$ . – UV: Vgl. Tab. 3. – IR (KBr):  $3380$  scharf (OH),  $1665$ ,  $1620$ ,  $1594$   $\text{cm}^{-1}$  (Chromon). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 6.70$  und  $5.59$  ( $2 \times d$ ,  $J = 10$  Hz, 8- und 7-H),  $5.95$  (s, 11-H),  $4.74$  und  $3.83$  ( $2 \times d$ ,  $J = 6$  Hz, 4- und 3-H),  $2.25$  (s, 10- $\text{CH}_3$ ),  $1.59$ ,  $1.53$ ,  $1.49$ ,  $1.31$  ( $4 \times s$ ,  $4 \times \text{CH}_3$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 358$  (74%,  $\text{M}^+$ ),  $343$  (100,  $\text{M} - 15$ ),  $271$  (88,  $m/e = 243 - 72$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$  (358.4) Ber. C 67.02 H 6.19 **37b**: Gef. C 67.08 H 6.02  
**38b**: Gef. C 66.63 H 6.28

Bei Verseifung eines größeren Ansatzes wurde das *cis*-Diol **34a** als Nebenprodukt isoliert.

*Diacetat* (**38c**): Schmp.  $210^\circ\text{C}$  (aus Aceton).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_8$  (442.4) Ber. C 65.15 H 5.92 **37c**: Gef. C 65.16 H 5.75  
**38c**: Gef. C 64.80 H 5.89

*Verseifung des m-Chlorbenzoats 35c*: Schmp.  $190^\circ\text{C}$  (aus Aceton), DC ( $\text{SiO}_2$ , L.M. I):  $R_f = 0.3$ ; nach Schmp., Misch.-Schmp. und IR-Spektrum mit dem des *cis*-Diol **35a** übereinstimmend.

- 1) D. Trautman, B. Epe, U. Oelbermann und A. Mondon, Chem. Ber. **109**, 2863 (1976).
- 2) A. G. Gonzalez, J. P. Castaneda und B. M. Fraga, Anal. Quim. **68**, 447 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 161986f (1972)].
- 3) A. G. Gonzalez, B. M. Fraga und R. Torres, Anal. Quim. **70**, 91 (1974) [Chem. Abstr. **80**, 130490x (1974)].
- 4) A. G. Gonzalez, J. P. Castaneda und B. M. Fraga, Anal. Quim. **70**, 472 (1974).
- 5) A. G. Gonzalez, B. M. Fraga und O. Pino, Phytochemistry **13**, 2305 (1974).
- 6) A. G. Gonzalez, B. M. Fraga und O. Pino, Phytochemistry **14**, 1656 (1975).
- 7) A. G. Gonzalez, B. M. Fraga, O. Pino, J. P. Declereq, G. Germain und J. Fayos, Tetrahedron Lett. **1976**, 1729.
- 8) A. G. Gonzalez, B. M. Fraga und O. Pino, Anal. Quim **73**, 557 (1977) [Chem. Abstr. **91**, 71689w (1979)].
- 9) A. G. Gonzalez, B. M. Fraga, M. G. Hernandez, O. Pino und A. G. Ravelo, Rev. Latinoam. Quim. **1978**, 205 [Chem. Abstr. **90**, 148448f (1979)].
- 10) A. Mondon und U. Schwarzmaier, Chem. Ber. **108**, 925 (1975).
- 11) A. Mondon, H. Callsen, P. Hartmann, G. Cuno und C. H. Andersen, Chem. Ber. **108**, 934 (1975).
- 12) A. Mondon, H. Callsen und P. Hartmann, Chem. Ber. **108**, 1989 (1975).
- 13) A. Mondon und H. Callsen, Chem. Ber. **108**, 2005 (1975).
- 14) Vgl. auch die Zusammenfassung: H. Straka, F. Albers und A. Mondon, Beitr. Biol. Pflanz. **52**, 267 (1976).
- 15) W. R. Chan, D. R. Taylor und C. R. Willis, J. Chem. Soc. C **1967**, 2540.
- 16) D. R. Taylor und J. A. Wrihgt, Rev. Latinoam. Quim. **2**, 85 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 129961s (1971)].
- 17) N. G. Box und D. R. Taylor, Phytochemistry **12**, 956 (1973).
- 18) F. M. Dean und D. A. H. Taylor, J. Chem. Soc. C **1966**, 114.
- 19) F. M. Dean, B. Parton, N. Somvichien und D. A. H. Taylor, Tetrahedron Lett. **1967**, 3459.
- 20) F. M. Dean und M. L. Robinson, Phytochemistry **10**, 3221 (1971).
- 21) A. C. Jain, V. K. K'hanna, Pyare Lal und T. R. Seshadri, J. Indian Chem. Soc. **8**, 480 (1970) [Chem. Abstr. **73**, 55996s (1970)].
- 22) A. Bolleter, K. Eiter und H. Schmid, Helv. Chim. Acta **34**, 186 (1951).
- 23) Vgl. F. M. Dean und D. A. H. Taylor, J. Chem. Soc. C **1966**, 114; F. M. Dean, P. Parton, A. W. Price, N. Somvichien und D. A. H. Taylor, Tetrahedron Lett. **1967**, 2737; R. D. Murray und P. H. McCabe, Tetrahedron **25**, 5819 (1969), und Lit.<sup>19)</sup>.
- 24) Nach der Elementaranalyse enthält das Präparat einen Kohlenwasserstoff, äquivalent 1/2 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>.
- 25) Aus Substanzmangel wurde kein Drehwert gemessen.
- 26) P. Junior, Phytochemistry **18**, 2053 (1979).
- 27) V. Georgyan, L. Georgyan, A. V. Robertson und L. F. Johnson, Tetrahedron **19**, 1219 (1963).
- 28) Vgl. auch C. H. Krauch, S. Farid und G. O. Schenk, Chem. Ber. **99**, 625 (1966).
- 29) H. Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, S. 67. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965.
- 30) R. F. C. Brown, Pyrolytic Methods in Organic Chemistry, S. 248, Academic Press, New York-London 1980.
- 31) J. Schmutz, R. Hirt und H. Lauener, Helv. Chim. Acta **35**, 1168 (1952).
- 32) M. Payard und J. Couquelet, Synthesis **1979**, 889.
- 33) H. D. Schroeder, W. Benzec, O. Halpern und H. Schmid, Chem. Ber. **92**, 2338 (1959); vgl. auch F. Bohlmann, V. S. Bhaskow Rao und M. Grenz, Tetrahedron Lett. **1968**, 3947; Y. Yamada, Chan-Shin Hsu, K. Iyuchi und M. Suzuki, ebenda **1974**, 2513, und A. G. Gonzalez, J. T. Barroso, H. Lopez-Dorta, J. R. Luis und F. Rodriguez-Luis, Phytochemistry **18**, 1021 (1979).
- 34) G. P. Ellis, Chromones, Chromanones and Chromenes, S. 71, John Wiley & Sons, New York-London-Sidney-Toronto 1977.
- 35) J. H. Brewster, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4061 (1956).
- 36) D. Y. Curtin, A. Bradey und Y. G. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4064 (1956).

[214/80]