

*Isomere Biphenanthryle:* Die Mutterlauge von der Herstellung des Kohlenwasserstoffs X ergab durch eine Anzahl fraktionierter Kristallisationen zwei farblose Kohlenwasserstoffe, einen vom Schmp. 175–175.5°, der sich nicht in konz. Schwefelsäure löst. Sein Absorptionsspektrum zeigt Abbild. 2. Der Kohlenwasserstoff hat intensive IR-Banden (KBr-Technik) bei 11.20, 11.36, 11.64, 11.80, 12.14, 12.48, 13.45  $\mu$  (893, 880, 859, 847, 824, 801, 743/cm).

$C_{28}H_{18}$  (354.4) Ber. C 94.88 H 5.12 Gef. C 95.14 H 5.11

Ein weiteres Biphenanthryl bildete farblose Nadeln vom Schmp. 210–211.5° und löste sich ebenfalls nicht in konz. Schwefelsäure. Sein Absorptionsspektrum zeigt ebenfalls Abbild. 2. Der Kohlenwasserstoff hat intensive IR-Banden (KBr-Technik) bei 11.51, 12.08, 13.41  $\mu$  (869, 828, 746/cm).

$C_{28}H_{18}$  (354.4) Ber. C 94.88 H 5.12 Gef. C 94.56 H 5.19

Die UV-Spektren wurden von Fr. U. SCHIMPF, die IR-Spektren von Herrn TH. PREISING im optischen Laboratorium der RÜTGESWERKE-AG. ausgeführt.

RUDOLF MITTELDORF\*) und WOLFGANG RIEDL\*\*) *Zur Kenntnis des 2-[ $\gamma$ . $\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloroglucins*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 27. August 1959)

2-[ $\gamma$ . $\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin und C-Acyl-Derivate werden durch Säuren leicht zu den entsprechenden 5.7-Dihydroxy-2.2-dimethyl-chromanen ( $p_H$  2–3) cyclisiert. Die Darstellung des Grundkörpers gelingt durch alkalische Hydrolyse von 3-[ $\gamma$ . $\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloracetophenon und Ansäuern auf  $p_H$  4.5.

E. SPÄTH und Mitarbb.<sup>1)</sup> haben als erste darauf hingewiesen, daß das bei Naturstoffen häufig vorliegende 2.2-Dimethyl-chroman-Ringsystem durch Cyclisierung der entsprechenden *o*-[ $\gamma$ . $\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phenole entstehen dürfte. Durch Erhitzen mit Eisessig/Schwefelsäure geht z. B. Peucenin (I)<sup>2,3)</sup> in ein Gemisch der Chromane II und III über. Wesentlich empfindlicher ist das zugrunde liegende 2-[ $\gamma$ . $\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin (IVa). Versuche<sup>2)</sup>, IVa durch alkalische Hydrolyse von I zu erhalten, führten stets neben Essigsäure nur zu 5.7-Dihydroxy-2.2-dimethyl-chroman (Va).

Wir fanden nun, daß sich der Chroman-Ringschluß durch vorsichtiges Ansäuern ( $p_H$  4.5) der alkalischen Lösung vermeiden läßt. Als Ausgangsmaterial diente das durch Kern-Prenylierung leicht zugängliche 3-[ $\gamma$ . $\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloracetophenon

\*) Aus der Diplomarb. (Techn. Hochschule München 1955) und Dissertat. R. MITTELDORF (Techn. Hochschule München 1957).

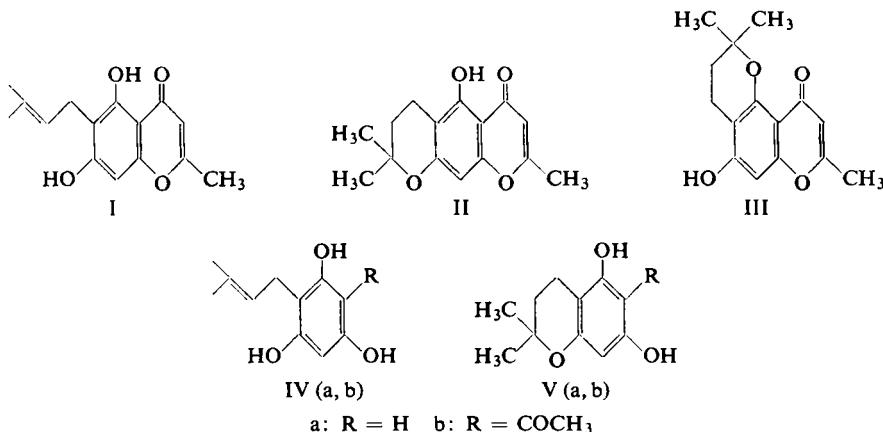
\*\*) Neue Adresse: Chemisches Institut Weihenstephan der Technischen Hochschule München, Weihenstephan bei Freising (Obb.).

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **70** (A), 110 [1937]; **75**, 1623 [1942].

<sup>2)</sup> E. SPÄTH und K. EITER, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1851 [1941].

<sup>3)</sup> H. SCHMID, A. BOLLETER und K. EITER, Helv. chim. Acta **34**, 186 [1951].

(IVb)<sup>4,5)</sup>. Nach Hydrolyse (Kalilauge) und Ansäuern mit Essigsäure (oder mit verd. Salzsäure auf  $p\text{H}$  4.5) erhielten wir eine neue Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$  vom Schmp. 97°.



Die Konstitution als 2-[ $\gamma$ . $\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin (IVa) geht aus folgenden Umsetzungen hervor: Mit Acetanhydrid in Pyridin wurde ein Triacetat gebildet, der Ozon-Abbau lieferte Aceton (62% d. Th., als *p*-Nitro-phenylhydrazon) und die katalytische Hydrierung (Palladium/Eisessig) 2-Isoamyl-phloroglucin. Die UV-Absorptionsspektren von IVa, 2-Methyl-phloroglucin<sup>6)</sup>, 2-Isoamyl-phloroglucin und von Chroman Va ähneln einander weitgehend.

Die säurekatalysierte Addition der *o*-Hydroxyl-Gruppe an die C,C-Doppelbindung des  $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-allyl-Restes ist  $p_H$ -abhängig: alkalische Lösungen von IVa ergaben nach Ansäuern auf  $p_H$  2–3 glatt 5,7-Dihydroxy-2,2-dimethyl-chroman (Va), bei vorsichtigem Ansäuern auf  $p_H$  4,5 unverändertes IVa.

Auch eine alkalische Lösung von 3-[γ,γ-Dimethyl-allyl]-phloracetophenon (IVb) lieferte beim Ansäuern auf  $p\text{H}$  2 das Chroman Vb<sup>7)</sup>. Dieselbe Verbindung entsteht u. a. bei Acetylierung von IVa nach HOESCH.

2-[ $\gamma$ . $\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin (IVa) liegt zahlreichen Naturstoffen zugrunde, u. a. dem Xanthohumol<sup>8)</sup>.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sei für die Unterstützung der Arbeit vielmals gedankt. Der DIREKTION DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen a. Rhein, danken wir für Chemikalien-Spenden.

4) W. RIEDL, J. NICKL, K. H. RISSE und R. MITTELDORF, Chem. Ber. 89, 1849 [1956].

5) W. RIEDL und H. HÜBNER, *Chem. Ber.* **90**, 2870 [1957].

6) T. W. CAMPBELL and G. M. COPPINGER, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2708 [1951].

7) A. ROBERTSON und TH. BACKHOUSE, J. chem. Soc. [London] 1939, 1257.

8) H. HÜBNER und W. RIEDL, *Chem. Ber.* **93**, 312 [1960], nachstehend.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>9)</sup>

3-[ $\gamma$ . $\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloracetophenon (IVb), Schmp. 172°, wurde durch Kern-Prenylierung von Phloracetophenon dargestellt (Ausb. 20% d. Th.).<sup>4,5)</sup>

Triacetat (Acetanhydrid/Pyridin): Gelbliches, viskoses Öl vom Sdp.<sub>0,1</sub> 135–140°.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (362.4) Ber. C 62.97 H 6.11 Gef. C 62.93 H 5.99

Tribenzoat: Farblose Prismen (aus Methanol) vom Schmp. 136–137°.

C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub> (548.6) Ber. C 74.43 H 5.14 Gef. C 74.49 H 5.39

Ozon-Abbau: In die Lösung von 0.1 g IVb (0.42 mMol) in 25 ccm Chloroform wurde bei –3° ozonhaltiger Sauerstoff eingeleitet (1.5 × 0.42 mMol O<sub>3</sub> innerhalb von 8 Min.). Die übliche Aufarbeitung lieferte 41 mg (50% d. Th.) Aceton-p-nitrophenylhydrazon vom Schmp. und Misch-Schmp. 147° (nach Sublimation bei 130°/0.01 Torr).

2-[ $\gamma$ . $\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin (IVa): 2.5 g (10.6 mMol) IVb, gelöst in 60 ccm 5-proz. Kalilauge (54 mMol), wurden 1 Stde. unter N<sub>2</sub> gekocht. Durch Ansäuern (Kühlung) mit Eisessig oder verdünnter Salzsäure auf pH 4.5, Extraktion mit 3 × 20 ccm Äther und Umlösen des Ätherrückstands aus Benzol erhielten wir 1.2 g IVa (59% d. Th.) in farblosen Prismenbüscheln vom Schmp. 97°, unzersetzt sublimierbar bei 105–115°/0.01 Torr. IVa ist leicht löslich in Methanol, Eisessig und Chloroform; in währ. Lösung gibt es eine blaue, in Alkohol negative Eisenchlorid-Reaktion und cyclisiert auch beim Erhitzen auf 165° nicht (Glaskapillare).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (194.2) Ber. C 68.04 H 7.27 Gef. C 68.10 H 7.49

UV-Absorptionsspektrum<sup>10)</sup> (in Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  270 m $\mu$  ( $\epsilon$  790);  $\lambda_{\text{min}}$  252.2 m $\mu$  ( $\epsilon$  360).

Triacetat: Gelbliches Öl vom Sdp.<sub>0,2</sub> 160°, unlöslich in 2 n NaOH, entfärbt (im Gegensatz zu 2-Methyl-phloroglucin-triacetat<sup>11)</sup>) Kaliumpermanganat in Eisessig.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (320.3) Ber. C 63.75 H 6.29 Gef. C 63.67 H 6.24

Ozon-Abbau: 0.1 g IVa lieferten (vgl. oben bei IVb) 61 mg (61.5%) Aceton-p-nitrophenylhydrazon vom Schmp. 142°, nach Sublimation vom Schmp. und Misch-Schmp. 147°.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (193.2) Ber. N 21.75 Gef. N 21.36

Hydrierung zu 2-Isoamyl-phloroglucin: 0.17 g IVa (0.88 mMol), gelöst in 12 ccm Eisessig, wurden nach Zugabe von 60 mg Palladium-Mohr<sup>12)</sup> bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme (0.95 × 0.88 mMol) war nach 28 Min. beendet: nach Umkristallisieren aus Benzol 90 mg (53% d. Th.) 2-Isoamyl-phloroglucin vom Schmp. und Misch-Schmp. 2.<sup>13)</sup> 124–125°.

UV-Absorptionsspektrum<sup>10)</sup> (in Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  270.0 m $\mu$  ( $\epsilon$  850);  $\lambda_{\text{min}}$  250.0 m $\mu$  ( $\epsilon$  370).

#### 5.7-Dihydroxy-2,2-dimethyl-chroman (Va)

a) aus 3-[ $\gamma$ . $\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloracetophenon (IVb): 1.9 g IVb (8.4 mMol), gelöst in 47 ccm 5-proz. Kalilauge (42 mMol), wurden ebenfalls 1 Stde. unter N<sub>2</sub> gekocht (vgl. oben), dann aber (unter Kühlung) auf pH 2.5 angesäuert. Die übliche Isolierung (Äther, vgl. auch<sup>2)</sup>) lieferte 0.91 g (56% d. Th.) 5,7-Dihydroxy-2,2-dimethyl-chroman (Va), nach Sublimation bei 150°/0.01 Torr vom Schmp. 2.<sup>14)</sup> 156–157°.

<sup>9)</sup> Alle Schmpp. sind unkorrigiert.

<sup>10)</sup> Vgl. das UV-Absorptionsspektrum von 2-Methyl-phloroglucin<sup>6)</sup>.

<sup>11)</sup> H. WEIDEL, Mh. Chem. 19, 227 [1898].

<sup>12)</sup> R. P. LINSTEAD und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1940, 1130.

<sup>13)</sup> W. RIEDL, Chem. Ber. 85, 692 [1952].

<sup>14)</sup> A. ROBERTSON und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1937, 258.

*Diacetat*: Schmp. 84° (86°<sup>14)</sup>).

*UV-Absorptionsspektrum*<sup>10)</sup> (in Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  270.0 m $\mu$  ( $\epsilon$  680);  $\lambda_{\text{min}}$  250.0 m $\mu$  ( $\epsilon$  280).

b) aus 2-[ $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin (IVa): 0.15 g IVa wurden in 5 ccm 5-proz. Kalilauge gelöst und unter Kühlung auf  $p_{\text{H}} 2$  angesäuert: 0.12 g (80% d. Th.) Va vom Schmp. und Misch-Schmp. (aus a)) 156°.

Bei Cyclisierungs-Versuchen mit *Eisessig/Schwefelsäure* (analog Peucenin<sup>2)</sup>) oder *Bromwasserstoffäsure/roter Phosphor* (analog Ostheno<sup>11)</sup>) wurden hochschmelzende, uneinheitliche Produkte erhalten.

*6-Acetyl-5,7-dihydroxy-2,2-dimethyl-chroman (Vb)*

a) aus 3-[ $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloracetophenon (IVb): 0.3 g IVb, gelöst in 6 ccm 10-proz. Kalilauge, ergaben beim Ansäuern auf  $p_{\text{H}} 2$  0.28 g eines Gemisches (Schmp. 125–132°), aus dem sich durch fraktionierte Kristallisation 45 mg (15% d. Th.) Vb in hellgelben Prismen vom Schmp. 228°<sup>7)</sup> isolieren ließen. Die Eisenchlorid-Reaktion in Alkohol war purpurvioletten<sup>7)</sup>.

b) nach Hoesch, aus 2-[ $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin (IVa): Die Mischung aus 0.3 g IVa, 0.15 g Acetonitril und 1 g Zinkchlorid in 8 ccm Äther wurde bei –15° mit Chlorwasserstoff gesättigt und nach 6 tätig. Aufbewahren bei Raumtemperatur wie üblich aufgearbeitet: nach fraktionierter Kristallisation aus Benzol, dann aus Methanol 25 mg (7% d. Th.) Vb vom Schmp. und Misch-Schmp. (mit a) 228°<sup>7)</sup>.

HERBERT HÜBNER<sup>\*)</sup> und WOLFGANG RIEDL

### Zur Konstitution des Xanthohumols

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 27. August 1959)

Es wird gezeigt, daß der aus Xanthohumol durch Alkali-Abbau entstehende 2-[ $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin-x-methyläther mit dem 1-Methyläther identisch sein dürfte. Die Synthese des Xanthohumol-dimethyläthers (Kondensation von 3-[ $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloracetophenon-4,6-dimethyläther mit Anisaldehyd) steht in Einklang mit der Konstitution des Xanthohumols als 4,2',6'-Trihydroxy-4'-methoxy-3'-[ $\gamma,\gamma$ -dimethyl-allyl]-chalcon.

Für Xanthohumol<sup>1, 2)</sup>, einen orangegelben Farbstoff aus Hopfen (*humulus lupulus*), haben M. VERZELE und Mitarb.<sup>3)</sup> die Konstitution als Chalkon I vorgeschlagen. Diese Auffassung beruhte im wesentlichen auf den Ergebnissen des Alkali-Abbaues, wobei *p*-Hydroxy-benzaldehyd, Essigsäure und ein 2-[ $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin-x-methyläther vom Schmp. 54–55° isoliert worden waren. Da die Konstitution des letzteren unbekannt blieb, waren an sich keine Aussagen über die relative Stellung der Methoxyl-,  $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-allyl- und *p*-Hydroxy-cinnamoyl-Gruppen zueinander möglich. Da Xanthohumol aber bei der Isomerisierung in alkalischer

<sup>\*)</sup> Aus der Dissertation. H. HÜBNER, Techn. Hochschule München 1959.

<sup>1)</sup> SEYFFERT, Z. ges. Brauwes. 6, 31 [1892].

<sup>2)</sup> F. B. POWER, F. TUTIN und H. ROGERSON, J. chem. Soc. [London] 103, 1267 [1913].

<sup>3)</sup> M. VERZELE, J. STOCKX, F. FONTIJN und M. AUTEUNIS, Bull. Soc. chim. belges 66, 452 [1957].