

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 μ (893, 880, 859, 847, 824, 801, 743/cm).

C₂₈H₁₈ (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 μ (869, 828, 746/cm).

C₂₈H₁₈ (354.4) Ber. C 94.88 H 5.12 Gef. C 94.56 H 5.19

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

RUDOLF MITTELDORF^{*)} und WOLFGANG RIEDL^{**)}

Zur Kenntnis des 2-[γ . γ -Dimethyl-allyl]-phloroglucins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 27. August 1959)

2-[γ . γ -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-[γ . γ -Dimethyl-allyl]-phloracetophenon und Ansäuern auf p_H 4.5.

E. SPÄTH und Mitarbb.¹⁾ haben als erste darauf hingewiesen, daß das bei Naturstoffen häufig vorliegende 2.2-Dimethyl-chroman-Ringsystem durch Cyclisierung der entsprechenden *o*-[γ . γ -Dimethyl-allyl]-phenole entstehen dürfte. Durch Erhitzen mit Eisessig/Schwefelsäure geht z. B. Peucenin (I)^{2,3)} in ein Gemisch der Chromane II und III über. Wesentlich empfindlicher ist das zugrunde liegende 2-[γ . γ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin (IVa). Versuche²⁾, 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-[γ . γ -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.).

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (A), 110 [1937]; **75**, 1623 [1942].

²⁾ E. SPÄTH und K. EITER, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1851 [1941].

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

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁹⁾

3-[γ , γ -Dimethyl-allyl]-phloracetophenon (IVb), Schmp. 172°, wurde durch Kern-Prenylierung von Phloracetophenon dargestellt (Ausb. 20% d. Th.)^{4,5)}.

Triacetat (Acetanhydrid/Pyridin): Gelbliches, viskoses Öl vom Sdp._{0,1} 135–140°.

C₁₉H₂₂O₇ (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°.

C₃₄H₂₈O₇ (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 O₃ 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-[γ , γ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin (IVa): 2.5 g (10.6 mMol) IVb, gelöst in 60 ccm 5-proz. Kalilauge (54 mMol), wurden 1 Stde. unter N₂ gekocht. Durch Ansäuern (Kühlung) mit Eisessig oder verdünnter Salzsäure auf *p*_H 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 wäßr. Lösung gibt es eine blaue, in Alkohol negative Eisenchlorid-Reaktion und cyclisiert auch beim Erhitzen auf 165° nicht (Glas-kapillare).

C₁₁H₁₄O₃ (194.2) Ber. C 68.04 H 7.27 Gef. C 68.10 H 7.49

UV-Absorptionsspektrum¹⁰⁾ (in Äthanol): λ_{\max} 270 m μ (ϵ 790); λ_{\min} 252.2 m μ (ϵ 360).

Triacetat: Gelbliches Öl vom Sdp._{0,2} 160°, unlöslich in 2 *n* NaOH, entfärbt (im Gegensatz zu 2-Methyl-phloroglucin-triacetat¹¹⁾) Kaliumpermanganat in Eisessig.

C₁₇H₂₀O₆ (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°.

C₉H₁₁N₃O₂ (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-Mohr¹²⁾ 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.^{2,13)} 124–125°.

UV-Absorptionsspektrum¹⁰⁾ (in Äthanol): λ_{\max} 270.0 m μ (ϵ 850); λ_{\min} 250.0 m μ (ϵ 370).

5,7-Dihydroxy-2,2-dimethyl-chroman (Va)

a) aus 3-[γ , γ -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 N₂ gekocht (vgl. oben), dann aber (unter Kühlung) auf *p*_H 2.5 angesäuert. Die übliche Isolierung (Äther, vgl. auch²⁾) lieferte 0.91 g (56% d. Th.) 5,7-Dihydroxy-2,2-dimethyl-chroman (Va), nach Sublimation bei 150°/0.01 Torr vom Schmp.^{2,14)} 156–157°.

⁹⁾ Alle Schmp. sind unkorrigiert.

¹⁰⁾ Vgl. das UV-Absorptionsspektrum von 2-Methyl-phloroglucin⁶⁾.

¹¹⁾ H. WEIDEL, Mh. Chem. 19, 227 [1898].

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

¹³⁾ W. RIEDL, Chem. Ber. 85, 692 [1952].

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

Diacetat: Schmp. 84° (86°¹⁴).

*UV-Absorptionsspektrum*¹⁰⁾ (in Äthanol): λ_{\max} 270.0 m μ (ϵ 680); λ_{\min} 250.0 m μ (ϵ 280).

b) aus 2-[γ , γ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin (IVa): 0.15 g IVa wurden in 5 ccm 5-proz. Kalilauge gelöst und unter Kühlung auf p_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 Peucenin²⁾) oder Bromwasserstoffsäure/roter Phosphor (analog Osthenol¹⁾) wurden hochschmelzende, uneinheitliche Produkte erhalten.

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

a) aus 3-[γ , γ -Dimethyl-allyl]-phloracetophenon (IVb): 0.3 g IVb, gelöst in 6 ccm 10-proz. Kalilauge, ergaben beim Ansäuern auf p_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°⁷⁾ isolieren ließen. Die Eisenchlorid-Reaktion in Alkohol war purpurviolett⁷⁾.

b) nach Hoesch, aus 2-[γ , γ -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 t \ddot{a} gig. Aufbewahren bei Raumtemperatur wie \ddot{u} blich aufgearbeitet: nach fraktionierter Kristallisation aus Benzol, dann aus Methanol 25 mg (7% d. Th.) Vb vom Schmp. und Misch-Schmp. (mit a)) 228°⁷⁾.

HERBERT HÜBNER*) und WOLFGANG RIEDL

Zur Konstitution des Xanthohumols

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule M \ddot{u} nchen

(Eingegangen am 27. August 1959)

Es wird gezeigt, da β der aus Xanthohumol durch Alkali-Abbau entstehende 2-[γ , γ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin-x-methyl \ddot{a} ther mit dem 1-Methyl \ddot{a} ther identisch sein d \ddot{u} rft. Die Synthese des Xanthohumol-dimethyl \ddot{a} thers (Kondensation von 3-[γ , γ -Dimethyl-allyl]-phloracetophenon-4,6-dimethyl \ddot{a} ther mit Anisaldehyd) steht in Einklang mit der Konstitution des Xanthohumols als 4,2',6'-Trihydroxy-4'-methoxy-3'-[γ , γ -dimethyl-allyl]-chalkon.

F \ddot{u} r Xanthohumol^{1, 2)}, einen orangegelben Farbstoff aus Hopfen (*humulus lupulus*), haben M. VERZELE und Mitarbb.³⁾ die Konstitution als Chalkon I vorgeschlagen. Diese Auffassung beruhte im wesentlichen auf den Ergebnissen des Alkali-Abbaues, wobei *p*-Hydroxy-benzaldehyd, Essigs \ddot{a} ure und ein 2-[γ , γ -Dimethyl-allyl]-phloroglucin-x-methyl \ddot{a} ther vom Schmp. 54–55° isoliert worden waren. Da die Konstitution des letzteren unbekannt blieb, waren an sich keine Aussagen \ddot{u} ber die relative Stellung der Methoxyl-, γ , γ -Dimethyl-allyl- und *p*-Hydroxy-cinnamoyl-Gruppen zueinander m \ddot{o} glich. Da Xanthohumol aber bei der Isomerisierung in alkalischer

*) Aus der Dissertat. H. HÜBNER, Techn. Hochschule M \ddot{u} nchen 1959.

1) SEYFFERT, Z. ges. Brauwes. 6, 31 [1892].

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

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