

Untersuchungen an 1,4-Naphthochinonen, 22. Mitt.¹⁾:1,4-Addition von 2,6-Di-*tert*-butylphenol an Halogenjuglon-Derivate

Gotthard Wurm

Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin, Königin-Luise-Str. 2+4, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 30. April 1991

2- und 3-Brom- bzw. -Chlor-5-hydroxy-1,4-naphthochinonderivate **1a-d** reagieren mit 2,6-Di-*tert*-butylphenol (**2**) und Hilfsbase unter 1,4-Addition sowie HBr/HCl-Eliminierung zu neuartigen Arylnaphthochinonen mit unterschiedlicher Regioselektivität. **1a** liefert - neben **3a**, **5** und **6** - **4** als Hauptprodukt, aus **1b** hingegen entstehen **3a** und **5** im Verhältnis 1:1; **4** und **6** sind Nebenprodukte. Die entspr. Reaktionen mit **1c** und **1d** verlaufen nahezu regiospezifisch unter Bildung von **4**. **1e** und **1f** reagieren mit **2** regiospezifisch zu **3a** und **3b**, diese Verbindungen können in MeOH sowohl in das Methoxyderivat **8** als auch in die Hydroxyverbindung **9** überführt werden. Durch Oxidation von **4** mit Fe³⁺ entsteht das Binaphthochinon **7**.

1,4-Naphthoquinones, XXII:

1,4-Addition of 2,6-Di-*tert*-butylphenol to Halogenjuglone Derivatives

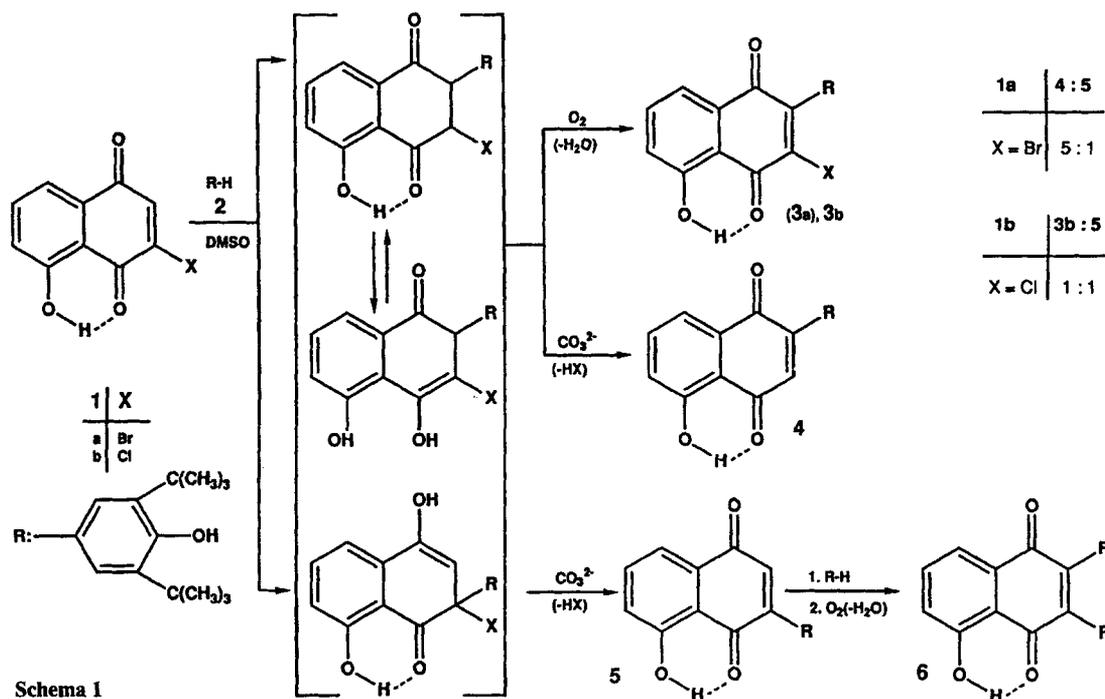
2- and 3-Bromo- or -chloro-5-hydroxy-1,4-naphthoquinone derivatives **1a-d** react with 2,6-di-*tert*-butylphenol and a base by 1,4-addition and HBr/HCl elimination to aryl-naphthoquinones of a new type with different regioselectivity. **1a** leads to **4** as the main product besides **3a**, **5**, and **6**. In contrast, **1b** reacts to **3b** and **5** in a rate of 1:1, together with small quantities of **4** and **6**. The corresponding reactions of **1c** and **1d** are nearly regiospecific yielding **4**. **1e-f** and **2** react with full regiospecificity to **3a** and **3b** which can be transformed in MeOH to the methoxy derivative **8** as well as to the hydroxy compound **9**. The binaphthoquinone **7** is prepared by oxidation of **4** with Fe³⁺.

In der 21. Mitt.¹⁾ wurde über die in basischem Milieu ablaufende Reaktion von 2-Chlor/Brom- und 2,3-Dichlor/Dibrom-1,4-naphthochinon mit 2,6-Di-*tert*-butylphenol berichtet, die zur Bildung von 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl-1,4-naphthochinonderivaten führt. Durch die Isolierung eines 2,2'-Binaphthochinonderivats als Nebenprodukt gelang auf indirektem Weg der Nachweis, daß es sich dabei mechanistisch nicht um eine S_N²-Reaktion sondern um 1,4-Addition des C-nucleophilen, an der OH-Funktion abgeschirmten Phenols mit nachfolgender Halogenwasserstoff-Eliminierung handelt.

Durch Einsatz unsymmetrischer 2- bzw. 3-Halogen-5-hydroxy-1,4-naphthochinonderivate (Halogenjuglone) mußte dieser Nachweis auch direkt durch Generierung stellungs-

isomerer 2- bzw. 3-Aryljuglone möglich sein. Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zum Reaktionsverlauf von 1,4-Additionen CH-acider Komponenten an Naphthochinonderivate unter besonderer Berücksichtigung von Reaktivität und Regioselektivität. Die Reaktionsbedingungen (DMSO als Lösungsmittel, K₂CO₃ als Base, RT) entsprachen den in der 21. Mitt. beschriebenen.

Zunächst wurden die Reaktionen der 3-Brom/Chlorjuglone, die durch direkte Halogenierung von Juglon entstehen²⁾, untersucht (Schema 1).



Die Reaktionen verliefen unter stöchiometrischen Bedingungen rasch und quantitativ in Analogie zum Einsatz von 2-Chlor- und 2-Bromnaphthochinon, es entstehen aber im Unterschied zu diesen Ansätzen Produktgemische aus vier Komponenten, deren Mengenverhältnisse sich jedoch in Abhängigkeit von der Halogenkomponente deutlich unterscheiden.

Bei Einsatz von **1a** entsteht **4** als Hauptprodukt, kontaminiert mit Spuren von **3a**, **5** ist Nebenprodukt, begleitet von **6**. Die sc Trennungen von **3a** und **4** bzw. von **5** und **6** sind aufwendig. Das Auftreten von **3a** im Produktgemisch zeigt, daß in Konkurrenz zur HBr-Eliminierung in geringem Ausmaß auch Autoxidation des Michaeladdukts stattfindet. **6** entsteht ausschließlich über **5** durch erneute Addition von **2** mit anschließender Dehydrierung durch Autoxidation.

Wird die Reaktion mit **2** im Überschuß durchgeführt, verschwindet **5** zugunsten von **6** im Reaktionsansatz, während der Anteil von **4** und das Verhältnis **4:3a** nicht beeinflusst werden. Das sc abgetrennte Gemisch aus **5** und **6** kann deshalb mit **2** und K_2CO_3 in DMSO vollständig in **6** überführt werden, auf diesem Weg gelingt die Reindarstellung von **6** besonders leicht.

Mit **1b** als Startkomponente entstehen dieselben vier Verbindungen, allerdings in völlig anderen Mengenverhältnissen. **3b** und **5** sind jetzt Hauptprodukte, jeweils begleitet von nur geringen Anteilen an **4** und **6**. Die Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse ist darin zu suchen, daß Chlor gegenüber Brom die schlechtere Abgangsgruppe bei der basenvermittelten Halogenwasserstoff-Eliminierung ist. Wegen der dadurch verzögerten Bildung von **4** dominieren die Autoxidation zum Konkurrenzprodukt **3b** und die Synthese des alternativen 3-Arylderivats **5**, die bei **1a** als Ausgangssubstanz nur einen Nebenweg darstellen. Die Strukturzuordnung für **4** und **5** gelang NMR-spektroskopisch, da geeignetes Vergleichsmaterial zur Verfügung stand (Tab. 1).

Dabei stimmen die Signale für H-6, -7 und -8, die zwischen **4** und **5** große Unterschiede aufweisen, in außeror-

dentlicher Schärfe mit den entsprechenden Resonanzen der Verbindungen 2- und 3-(4-Methoxyphenyl)-juglon überein, die von uns bereits regiospezifisch auf eindeutigen Weg synthetisiert wurden³. Während bei **4** die Signale für H-6, -7 und -8 eindeutig differenziert sind, H-7 liegt zwischen H-6 und H-8, fallen bei **5** die Resonanzen für H-6 und H-8 in einem Signal zusammen, und H-7 erfährt eine außerordentliche Hochfeldverschiebung. Die Kopplungskonstanten der entspr. Protonen für **4** liegen im erwarteten Bereich, im Gegensatz dazu sind die analogen J-Werte bei **5** ungewöhnlich klein.

Im Gegensatz zu **1a** und **1b** verläuft die Reaktion zwischen **1d** und **2** mit hoher Selektivität zu **4** und mit **1c** nahezu regiospezifisch, **5** und **6** entstehen nur noch in Spuren, auf diesem Weg kann **4** leicht in hoher Ausbeute gewonnen werden (Abb. 2). Bei diesen Reaktionen entstehen Gemische aus 1,4-Additionsprodukten von **1c** bzw. **1d** an die primären Michaeladdukte aus **1c/1d** und **2** als Nebenprodukte¹), die sc leicht abtrennbar, aber selber nur unvollständig auftrennbar sind und deshalb nicht weiter untersucht wurden. Durch Einsatz der Acetate von **1c** und **1d** in die Reaktion kann die Nebenproduktbildung völlig unterdrückt werden, allerdings geht dann die hohe Selektivität bei der Bildung des Hauptprodukts **4** verloren.

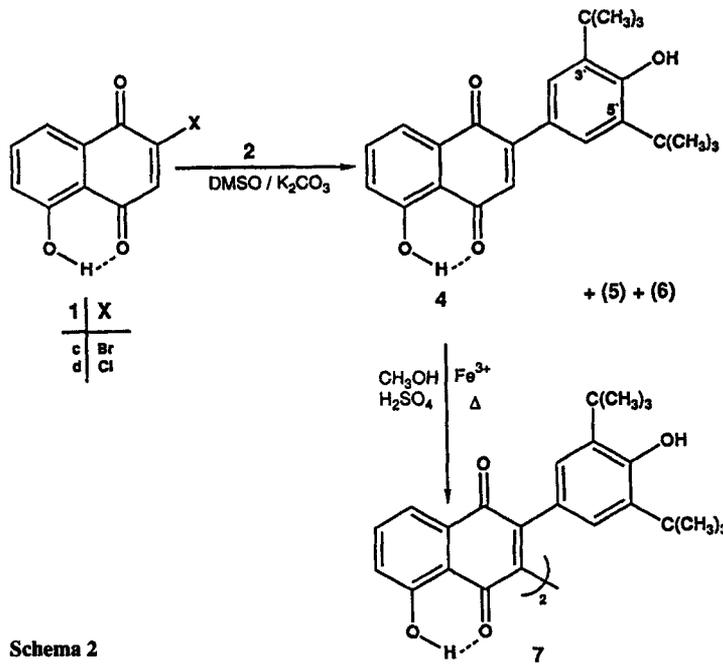
Die Acetate von **1c** und **1d** wurden durch Reaktion von 1,5-Diacetoxynaphthalin mit NBS und NCS gewonnen, durch schonende Spaltung mit $AlCl_3$ in CH_2Cl_2 entstehen **1c** und **1d**⁴. Aus **4** entsteht durch Oxidation mit Fe^{3+} in H_2SO_4/CH_3OH nicht das 3-Methoxyderivat⁵ **8**, sondern das symmetrische Dimer **7** in hoher Ausbeute und Reinheit.

Während das unsubstituierte Naphthochinon analog zu **4** ein schwacher Hemmstoff der PGH-Synthase ist, ist diese Aktivität entgegen unserer Erwartung bei **4** nicht mehr vorhanden⁶.

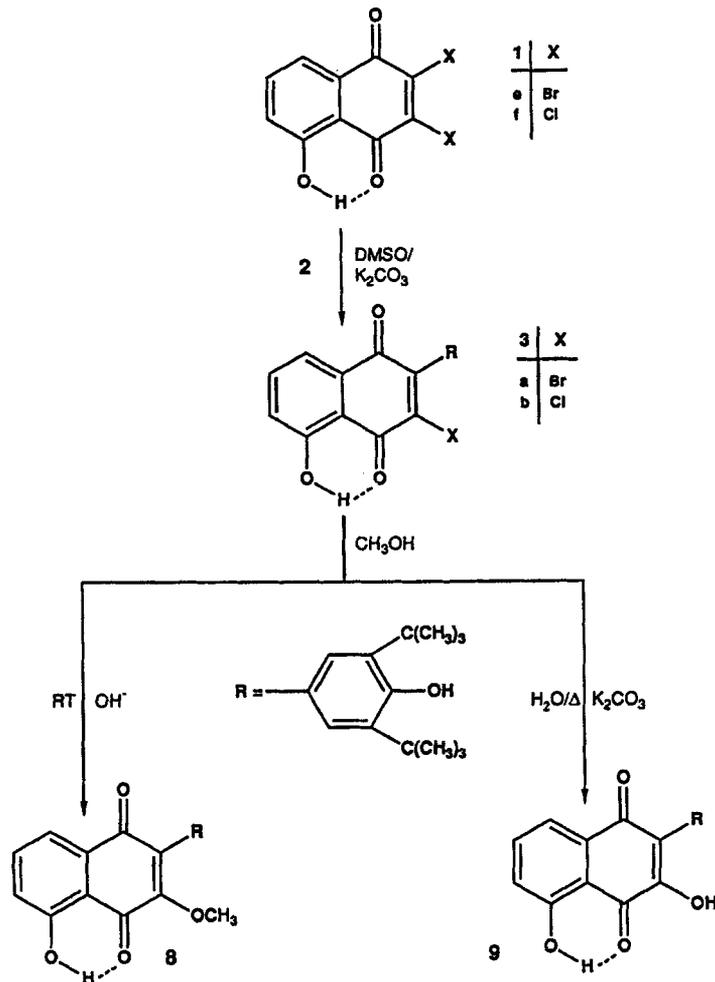
Abschließend wurden die 2,3-Dihalogenjuglonderivate **1e** und **1f** in die Untersuchung einbezogen. Als Reaktionsprodukte entstanden, wie aus den Umsetzungen von **1a** und **b**

Tab. 1: 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm), J (Hz) von **4** und **5** im Vergleich mit 2-(A) und 3-(4-Methoxyphenyl)-juglon (B).

	A		B	
	4	5	4	5
H-2	-	-	6.99 (s)	6.99 (s)
H-3	7.00 (s)	6.99 (s)	-	-
H-6	7.28 (dd, J = 8.3/1.4)	7.29 (dd, J = 8.2/1.4)	7.65 (d, J = 4.8) 7.30 (dd, J = 4.8/4.8) 7.65 (d, J = 4.8)	7.66 (d, J = 4.8) 7.30 (dd, J = 4.8/4.8) 7.66 (d, J = 4.8)
H-7	7.68 (m)	7.63 (dd, J = 8.2/7.4)		
H-8		7.71 (dd, J = 7.4/1.4)		



Schema 2



Schema 3

mit **2** zu erwarten war, **3a** und **b** regiospezifisch in ausgezeichneten Ausbeuten (Schema 3). Sie lassen sich in Metha-

nol bei RT mit 1 Äquivalent NaOH in **8** und mit wässriger K_2CO_3 -Lösung unter Erhitzen in **9** überführen¹⁾.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben

Schmp.: Linström-Apparatur (nicht korr.).- IR-Spektren: Gitterspektrophotometer 421 (Perkin-Elmer).- MS: Spektrometer MAT CH7 (Varian).- ¹H-NMR-Spektren: Spektrometer WM 250 (Bruker), TMS inn. Stand. (Die Auswertung der Spektren erfolgte nach den Regeln 1. Ordnung, hieraus resultieren die nicht identischen J-Werte)⁷⁾.- Elementaranalysen: Elemental Analyser 240 B (Perkin-Elmer).- SC: Kieselgel 60 Merck (0.063-0.2 mm), Toluol.-Temp. in °C.

3-Brom-2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-5-hydroxy-1,4-naphthochinon (3a)

Die gerührte Lösung von 10 mmol (3.32 g) 2,3-Dibromjuglon (1e) und 10 mmol (2.1 g) 2,6-Di-tert-butylphenol (2) in 15 ml DMSO wird mit 3 g K₂CO₃ versetzt und 12 h bei RT weitergerührt. Der tiefgrüne Ansatz wird in 100 ml H₂O gegossen und mit HCl angesäuert. Die jetzt rote Suspension wird mit CH₂Cl₂ extrahiert, die org. Phase mit H₂O gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Der nach dem Einengen verbleibende Rückstand wird sc mit CHCl₃ gereinigt. Der rote Rückstand der Hauptfraktion (Ausb. 90%) wird aus Cyclohexan kristallisiert: Orange Nadeln, Schmp. 231°C.- C₂₄H₂₅BrO₄ (457.4) Ber. C 63.0 H 5.51 Gef. C 63.2 H 5.54.- MS (70 eV): m/z = 458; 456 (40%, ⁷⁹Br/⁸¹Br = 1:1, M⁺), 443; 441 (80, M - CH₃)⁺, 400; 402 (45, M - C₄H₉)⁺, 57 (100, C(CH₃)₃)⁺.- IR (KBr): 1637, 1667 [CO]; 2952 [C(CH₃)₃]; 3612 [OH] cm⁻¹.- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 11.95 (s; 1H, 5-OH), 7.71-7.63 (m; 2H, H-7,8), 7.30 (dd; 1H, J = 7.9/1.6 Hz, H-6), 7.21 (s; 2H, H-2', 6'), 5.51 (s; 1H, 4'-OH), 1.47 (s; 18 H, tert-C₄H₉).

3-Chlor-2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-5-hydroxy-1,4-naphthochinon (3b)

10 mmol (2.43 g) 2,3-Dichlorjuglon (1f) werden entspr. 3a umgesetzt und aufgearbeitet: Ausb. 90% (sc), orange Nadeln (Cyclohexan), Schmp. 208°C.- C₂₄H₂₅ClO₄ (412.9) Ber. C 69.8 H 6.10 Gef. C 69.8 H 6.12.- MS (70 eV): m/z = 412 (36%, ³⁵Cl, M⁺), 397 (67, M - CH₃)⁺, 356 (50, M - C₄H₉)⁺, 57 (100, C(CH₃)₃)⁺.- IR (KBr): 1640, 1665 [CO]; 2953 [C(CH₃)₃]; 3612 [OH] cm⁻¹.- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 11.90 (s; 1H, 5-OH); 7.72-7.64 (m; 2H, H-7,8), 7.31 (d; 1H, J = 8.0 Hz, H-6), 7.23 (s; 2H, H-2', 6'), 5.53 (s; 1H, 4'-OH), 1.47 (s; 18H, tert-C₄H₉).

2-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-5-hydroxy-1,4-naphthochinon (4)

10 mmol (2.53 g) 2-Bromjuglon (1c) werden entspr. 3a umgesetzt und aufgearbeitet. Der CH₂Cl₂-Extrakt wird sc an SiO₂ (2.5 x 50 cm) mit Toluol getrennt, die 1. rote Fraktion enthält 4 (Ausb. 80%), nach Kristallisation aus Cyclohexan rote Nadeln, Schmp. 182°C.- C₂₄H₂₆O₄ (378.5) Ber. C 76.2 H 6.92 Gef. C 76.2 H 6.95.- MS (70 eV): m/z = 378 (54%, M⁺), 363 (100, M - CH₃)⁺, 322 (33, M - C₄H₉)⁺, 57 (25, C(CH₃)₃)⁺.- IR (KBr): 1633, 1667 [CO]; 2953 [C(CH₃)₃]; 3613 [OH] cm⁻¹.- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 12.13 (s; 1H, 5-OH), 7.71 (dd; 1H, J = 7.4/1.4 Hz, H-8), 7.63 (dd; 1H, J = 8.2/7.4 Hz, H-7), 7.45 (s; 2H, H-2',6'), 7.29 (dd; 1H, J = 8.2/1.4 Hz, H-6), 6.99 (s; 1H, H-3), 5.59 (s; 1H, 4'-OH), 1.48 (s; 18 H, tert-C₄H₉).- Der Nachlauf enthält ein Gemisch sehr geringer Mengen 5 und 6.

3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-5-hydroxy-1,4-naphthochinon (5)

10 mmol (2.09 g) 3-Chlorjuglon (1b) werden entspr. 3a umgesetzt und aufgearbeitet. Die sc Reinigung erfolgt zunächst an eine SiO₂-Säule (2.5 cm x 50 cm) mit Toluol: Die 1. Fraktion (rot) enthält 3b, kontaminiert mit 4, die 2. Fraktion (braun-violett) besteht aus 5, kontaminiert mit 6. Beide Mischfraktionen können durch Rechromatographie an SiO₂ (1 cm x 100 cm) mit Toluol aufgetrennt werden. Es gelingt so, 5 in einer Ausb. von 30-35% rein zu gewinnen: Rotbraune Nadeln aus Cyclohexan, Schmp. 208°C.- C₂₄H₂₆O₄ (378.5) Ber. C 76.2 H 6.92 Gef. C 75.8 H 7.03.- MS (70

eV): m/z = 378 (88%, M⁺), 363 (100, M - CH₃)⁺, 350 (30, M - CO)⁺, 57 (93, C(CH₃)₃)⁺.- IR (KBr): 1630, 1652 [CO]; 2950 [C(CH₃)₃]; 3595, breit [OH]; 3619 [OH] cm⁻¹.- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 12.28 (s; 1H, 5-OH), 7.66 (dd; 2H, J = 4.8/0.8 Hz, H-6,8), 7.43 (s; 2H, H-2',6'), 7.30 (dd; 1H, J = 4.8/4.8 Hz, H-7), 5.58 (s; 1H, 4'-OH), 1.49 (s; 18 H, tert-C₄H₉).

2,3-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-5-hydroxy-1,4-naphthochinon (6)

A. 10 mmol (2.53 g) 3-Bromjuglon (1a) werden entspr. 3a umgesetzt und aufgearbeitet und wie bei 5 sc vorgetrennt: Die 1. Fraktion (rot) enthält 4, kontaminiert mit 3a, und kann wie bei 5 beschrieben durch Rechromatographie getrennt werden. Die 2. Fraktion (violett) enthält ein Gemisch aus 5 und 6 (0.54 g). Die Gesamtmenge wird mit 0.5 g 2 in 10 ml DMF und 0.5 g K₂CO₃ erneut 12 h bei RT gerührt und dieser Ansatz dann wie bei 3a aufgearbeitet und an SiO₂ (1 cm x 50 cm) mit Toluol chromatographiert. Die Hauptfraktion (dunkel-violett) ist einheitlich und besteht aus 6.

B. 10 mmol (2.53 g) 1a und 20 mmol (4.2 g) 2 in 20 ml DMSO werden mit 5 g K₂CO₃ wie bei 3a umgesetzt, aufgearbeitet und chromatographiert. Der Vorlauf (hellgelb) enthält nicht umgesetztes 2 und die 1. Hauptfraktion (rot) 4, kontaminiert mit 3a. Die 2. Hauptfraktion (dunkelviolett) ist jetzt einheitlich und besteht aus 6: Tiefviolette Nadeln aus Ligroin, Schmp. 288°C.- C₂₈H₄₆O₅ (582.8) Ber. C 78.3 H 7.95 Gef. C 78.4 H 8.16.- MS (70 eV): m/z = 582 (46%, M⁺), 567 (5, M - CH₃)⁺, 526 (5, M - C₄H₉)⁺, 469 (5, 526 - C₄H₉)⁺, 57 (100, C(CH₃)₃)⁺.- IR (KBr): 1629, 1655 [CO]; 2950 [C(CH₃)₃]; 3618 [OH] cm⁻¹.- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 12.39 (s; 1H, 5-OH), 7.73 (dd; 1H, J = 7.5/1.1 Hz, H-8), 7.65 (dd; 1H, J = 8.0/7.7 Hz, H-7), 7.30 (dd; 1H, J = 8.2/1.2 Hz, H-6), 6.86 (s; 2H, H-2',6'), 6.84 (s; 2H, H-2'',6''), 5.24 (s; 1H, 4'-OH), 5.23 (s; 1H, 4''-OH), 1.30 (s; 18 H, 2 tert-C₄H₉), 1.29 (s; 18 H, 2-tert-C₄H₉).

3,3'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-5,5'-dihydroxy-2,2'-bi-1,4-naphthochinon (7)

Die Lösung von 1 g 4 in 175 ml MeOH und 7.5 ml H₂SO₄ wird mit 4 g Fe₂(SO₄)₃ versetzt und 1 h zum Sieden erhitzt. Die Suspension wird noch heiß filtriert, der sehr schwer lösliche Rückstand mit MeOH gewaschen (Ausb. 90%) und aus Toluol kristallisiert: Feine rote Nadelchen, Schmp. 345°C.- C₄₈H₅₀O₈ (754.9) Ber. C 76.4 H 6.68 Gef. C 76.6 H 6.74.- MS (70 eV): m/z = 754 (5%, M⁺), 57 (100, C(CH₃)₃)⁺.- IR (KBr): 1625, 1663 [CO]; 2954 [C(CH₃)₃]; 3612 [OH] cm⁻¹.- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 11.73 (s; 2H, 5,5'-OH); 7.67 (dd; 2H, J = 7.6/1.8 Hz, H-8;8'), 7.62 (dd; 2H, J = 8.0/7.6 Hz, H-7;7'), 7.25 (dd; 2H, J = 7.8/1.5 Hz, H-6;6'), 7.06 (s; 4H, H-2'',6''), 5.38 (s; 2H, 4''-OH), 1.25 (s; 36 H, 4 tert-C₄H₉).

2-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-5-hydroxy-3-methoxy-1,4-naphthochinon (8)

Die 40° warmen Lösungen von 10 mmol 3a (4.57 g) bzw. 3b (4.13 g) in 400 ml MeOH werden unter starkem Rühren tropfenweise mit 10 mmol (0.4 g) NaOH in 20 ml MeOH versetzt. Die Ansätze bleiben 12 h bei RT stehen und werden dann in 2 l Eiswasser gegossen. Die roten Suspensionen werden mit CH₂Cl₂ extrahiert, die org. Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet, eingengt und die Rückstände nach sc Reinigung mit Toluol (Ausb. 80-85%) aus Cyclohexan kristallisiert: Orange-rote Nadeln, Schmp. 163°C.- C₂₅H₂₈O₅ (408.5) Ber. C 73.5 H 6.91 Gef. C 73.5 H 6.96.- MS (70 eV): m/z = 408 (20%, M⁺), 393 (25, M - CH₃)⁺, 352 (15, M - C₄H₉)⁺, 57 (100, C(CH₃)₃)⁺.- IR (KBr): 1633 [CO]; 2949 [C(CH₃)₃]; 3610 [OH] cm⁻¹.- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 11.94 (s; 1H, 5-OH), 7.66 (dd; 1H, J = 7.4/1.5 Hz, H-8), 7.61 (dd; 1H, J = 7.9/7.5 Hz, H-7), 7.23 (m; 1H, H-6), 7.20 (s; 2H, H-2',6'), 5.42 (s; 1H, 4'-OH), 3.81 (s; 3H, OCH₃), 1.46 (s; 18 H, tert-C₄H₉).- ¹H-NMR (d₆-DMSO): δ (ppm) = 11.69 (s; 1H, 5-OH), 7.73 (dd; 1H, J = 7.7/8.2 Hz, H-7), 7.54 (dd; 1H, J = 7.5/0.9 Hz, H-8), 7.33 (dd; 1H, J = 8.4/1.0 Hz, H-6), 7.25 (s; 1H, 4'-OH), 7.11 (s; 2H, H-2',6'), 3.87 (s; 3H, OCH₃), 1.40 (s; 18 H, tert-C₄H₉).

2-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-3,5-dihydroxy-1,4-naphthochinon (9)

1 g **3a** bzw. **3b** werden in 100 ml K₂CO₃-Lösung (1 mol/L, MeOH/H₂O = 1 + 1) 90 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten werden die Ansätze mit 300 ml H₂O verdünnt und vorsichtig mit HCl angesäuert. Die CH₂Cl₂-Extrakte der tiefroten Suspensionen werden dann mit Na₂SO₄ getrocknet und nach dem Einengen mit Toluol *sc* gereinigt. Kristallisation der dunkelroten Rückstände (Ausb. 80%) aus Cyclohexan liefert rote Nadeln, Schmp. 222-223°. - C₂₄H₂₆O₅ (394.5) Ber. C 73.1 H 6.64 Gef. C 72.9 H 6.73. - MS (70 eV): *m/z* = 394 (60%, M⁺), 379 (100, M - CH₃)⁺, 338 (36, M - C₄H₉)⁺, 57 (95, C(CH₃)₃)⁺. - IR (KBr): 1628 [CO]; 2954 [C(CH₃)₃]; 3160 [3-OH]; 3620 [4'-OH] cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 11.19 (s; 1H, 5-OH), 7.72 (dd; 1H, J = 7.4/1.3 Hz, H-8), 7.66 (dd; 1H, J

= 8.0/7.6 Hz, H-7), 7.44 (s; 1H, 3-OH), 7.38 (s; 2H, H-2',6'), 7.24 (dd; 1H, J = 8.2/1.4 Hz, H-6), 5.43 (s; 1H, 4'-OH), 1.47 (s; 18 H, tert-C₄H₉).

Literatur

- 1 21. Mitt.: G. Wurm, Arch. Pharm. (Weinheim) 324, 491, (1991).
- 2 R.H. Thomson, J. Org. Chem. 13, 377 (1948).
- 3 Dissertation H.-J. Gurka, Freie Universität Berlin 1988.
- 4 G. Wurm und U. Geres, Arch. Pharm. (Weinheim) 323, 319 (1990).
- 5 G. Wurm und U. Geres, Arch. Pharm. (Weinheim) 322, 155 (1989).
- 6 Dissertation F. Kalbrenner, Freie Universität Berlin 1988.
- 7 H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973. [Ph934]