

- [8] See, e.g. *J. H. Sharp & M. C. R. Symons* in 'Ions and Ion Pairs in Organic Reactions' (M. Szwarc ed.), Wiley-Interscience, New York 1972; Vol. I, Chapter 5.
- [9] See, e.g., *F. Gerson & J. H. Hammons* in 'Nonbenzenoid Aromatic Compounds' (J. P. Snyder, ed.), Academic Press, New York 1971; Vol. II, pp. 96–99.
- [10] *H. M. McConnell*, J. chem. Physics **24**, 632 (1956).
- [11] *T. J. Katz & H. L. Strauss*, J. chem. Physics **32**, 1873 (1960).
- [12] *A. D. McLachlan*, Mol. Physics **3**, 233 (1960).
- [13] *F. Gerson, J. Jachimowicz, M. Nakagawa & M. Iyoda*, Helv. **57**, 2141 (1974).
- [14] See, e.g., *G. Stevenson, J. G. Concepción & L. Echegoyen*, J. Amer. chem. Soc. **96**, 5452 (1974); *G. Stevenson, M. Colon, I. Ocasio, J. G. Concepción, A. McB. Block*, J. phys. Chemistry **79**, 1685 (1975).
- [15] *J. A. Pople & D. L. Beveridge*, 'Approximate Molecular Orbital Theory', McGraw-Hill, New York 1970.
- [16] *O. M. Behr, G. Eglinton, A. R. Galbraith & R. A. Raphael*, J. chem. Soc. **1960**, 3614.

213. Homoisoflavanone. IV.¹⁾ Neue Inhaltsstoffe der Eucomin-Reihe von *Eucomis bicolor*

von **Werner Heller, Paul Andermatt, Werner A. Schaad** und **Christoph Tamm**

Institut für Organische Chemie der Universität,

St. Johannis-Ring 19, 4056 Basel

(15. VI. 76)

Homoisoflavanones. IV. New constituents of the Eucomin Series of *Eucomis bicolor*. – Summary. Four new homoisoflavanones, (*E*)-7-O-methyl-eucomin (**2a**), (–)-7-O-methyl-eucomol (**5**), (+)-3,9-dihydro-eucomin (**7a**) and 7-O-methyl-3,9-dihydro-eucomin (**8**), were isolated from the bulbs of *Eucomis bicolor* BAK. (*Liliaceae*). Their structures were determined by spectral data and synthesis. These compounds occur exclusively in the waxy material between the bulb leaves. Furthermore it was shown that only (*Z*)-eucomin (**1b**) is genuine, (*E*)-eucomin (**1a**) being an artefact. It is likely that **2a** is also not genuine. A new method for a selective 7-O-methylation is described.

1. Einleitung. – Seit der Isolierung und Strukturaufklärung von (*E*)-Eucomin (**1a**) und Eucomol (**4**), den ersten Vertretern der Homoisoflavanone aus den Zwiebeln von *Eucomis bicolor* BAK. (*Liliaceae*) durch *Böhler & Tamm* [2] im Jahre 1967, ist nur noch über das Vorkommen von 7-O-Methyl-eucomol (**5**) in dieser Pflanze berichtet worden [3]. Weitere Verbindungen dieser Stoffklasse treten in dieser Spezies, im Gegensatz zu anderen Arten der Gattung *Eucomis* L'HÉRIT., in nur recht geringer Menge auf und lassen sich erst nach sorgfältiger Trennung der Rohextrakte gewinnen. Wir berichten im folgenden über die Isolierung und Konstitutionsermittlung dieser neuen Verbindungen.

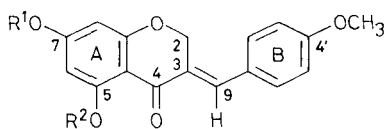
2. Isolierung. – Bei der Suche nach verbesserten Methoden zur chromatographischen Trennung von Homoisoflavanonen prüften wir auch Polyamid als Adsorbens. Unter Verwendung lipophiler Fließmittelsysteme, wie z.B. Petroläther/Benzol/Butanon/Methanol im Verhältnis 10:8:1:1 [4]²⁾ konnten wir beobachten, dass die Mutterlaugen von natürlichem (*E*)-Eucomin (**1a**) zwei weitere, weniger polare Verbindungen enthielten. Die eine davon, gelb gefärbt wie **1a**, erwies sich als das (*Z*)-

1) Teil III: siehe [1].

2) Erst kürzlich berichteten *Jay et al.* [5] ausführlich über diese vorteilhafte Methode.

Isomere **1b**, die zweite, farblose, als (+)-3,9-Dihydro-eucomin (**7a**). Da bekannt ist, dass 3-Benzyliden-chroman-4-one unter verschiedenen Bedingungen Isomerisierung an der Doppelbindung erleiden können [6], bot sich die Möglichkeit abzuklären, ob nur eines oder ob beide der geometrischen Isomeren genuin sind. Dazu war es notwendig, ein möglichst schonendes Isolierungsverfahren zu finden. Die morphologische Untersuchung frischer Zwiebeln von *Eucomis bicolor* BAK. zeigte, dass die gesuchten Verbindungen sich ausschliesslich in einer von den Zwiebelblättern ausgetrennten Wachsschicht befinden. Abwaschen dieser Schicht mit Äther und schonendes Einengen der Ätherlösung lieferte einen Rohextrakt, aus dem sich die wachsartigen Stoffe durch Verteilen zwischen Petroläther und 90proz. wässrigem Methanol abtrennen liessen. Die polare Phase enthielt die gewünschten phenolischen Verbindungen in guter Reinheit. Die Gesamtausbeute betrug 0,15–0,2% bezogen auf das Frischgewicht der Zwiebeln. Nach den Dünnschichtchromatogrammen enthielten diese Extrakte nur das (*Z*)-Isomere **1b**. Demnach ist (*E*)-Eucomin (**1a**) ein Artefakt. Dies gilt auch für das aus *Eucomis punctata* L'HÉRIT. stammende Eucomin und ausserdem für 4'-O-Methyl-punctatin [7] [8]. Vermutlich trifft dies ebenfalls für die aus

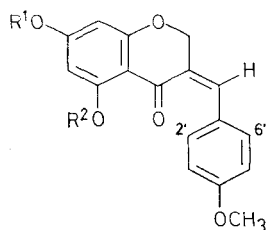
Schema 1



1a $R^1 = R^2 = H$: (*E*)-Eucomin

2a $R^1 = CH_3$; $R^2 = H$

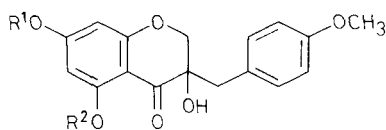
3a $R^1 = R^2 = CH_3$



1b $R^1 = R^2 = H$: (*Z*)-Eucomin

2b $R^1 = CH_3$; $R^2 = H$

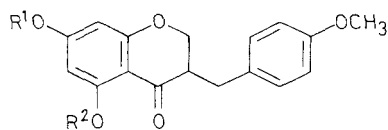
3b $R^1 = R^2 = CH_3$



4 $R^1 = R^2 = H$: Eucomol

5 $R^1 = CH_3$; $R^2 = H$

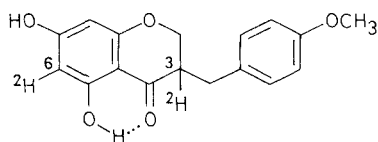
6 $R^1 = R^2 = CH_3$



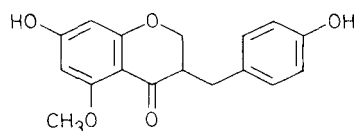
7 $R^1 = R^2 = H$: **a** = (+), **b** = (±)

8 $R^1 = CH_3$; $R^2 = H$: **a** = (+), **b** = (±)

9 $R^1 = R^2 = CH_3$: **a** = (+), **b** = (±)



10



11

Eucomis autumnalis (MILL.) CHITT. erhaltenen 3-Benzyliden-chroman-4-one zu [9], doch konnten wir den Beweis mangels frischen Pflanzenmaterials noch nicht erbringen.

Die chromatographische Trennung der Extrakte an Kieselgel erlaubt eine grobe Unterteilung der Homoisoflavanone in drei Gruppen unterschiedlicher Polarität, abhängig vom Methylierungsgrad und vom Substitutionstyp der Verbindungen. In der Gruppe mittlerer Polarität befinden sich die Hauptmetaboliten (*Z*)-Eucomin (**1b**), Eucomol (**4**) und (+)-3,9-Dihydro-eucomin (**7a**). Sie machen 85% der Substanzmenge aus; die wenig polare Gruppe mit den 7-O-Methyl-Derivaten **2**, **5** und **8** enthält etwa 10%. Die verbleibenden 5% entfallen auf die stärker polaren Stoffe. Ihre Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

Nach weiterer Reinigung kristallisierte (*Z*)-Eucomin (**1b**) (15%) aus Chloroform/Hexan in dunkelgelben Nadeln vom Smp. 143–145° (vgl. (*E*)-Eucomin (**1a**): 200–201° [10a]), Eucomol (**4**) (63%) aus Chloroform oder Chloroform/Hexan³⁾, 7-O-Methyleucomol (**5**) (9%) aus Essigester/Hexan³⁾ und (+)-3,9-Dihydro-eucomin (**7a**) (2%) aus Chloroform oder Essigester/Hexan in farblosen Plättchen vom Smp. 160–163°; $[\alpha]_D^{24} = +38 \pm 2^\circ$ (Chloroform). Die beiden in die wenig polare Gruppe gehörenden Verbindungen (*E*)-7-O-Methyl-eucomin (**2a**) (0,02%), vermutlich ebenso ein Artefakt wie (*E*)-Eucomin (**1a**), sowie 7-O-Methyl-3,9-dihydro-eucomin (**8**) (0,01%) konnten wegen Substanzmangels nicht vollständig charakterisiert werden.

3. Eucomin und 3,9-Dihydro-eucomin. – Zur Unterscheidung der beiden isomeren Eucomine **1a** und **1b** eignet sich am besten die ¹H-NMR.-Spektroskopie. Schon Böhler & Tamm [2] haben sie zur Konstitutionsermittlung der entsprechenden 5,7-Di-O-methyl-Derivate **3a** und **3b** herangezogen. Anisotropie-Effekte der C(4)-Carbonylgruppe und des aromatischen Rings B verschieben die benachbarten, in der Molekel-Ebene liegenden Protonen signifikant nach tieferem Feld. So erscheint im ¹H-NMR.-Spektrum von (*Z*)-Eucomin (**1b**) (CDCl₃) (s. Tab. S. 2052) der linke Teil des AA'BB'-Systems bzw. die C(2')- und C(6')-Protonen im Vergleich zu (*E*)-Eucomin (**1a**) mit 7,27 ppm (*J* = 8,8 Hz), bei 7,81 ppm (*J* = 8,8 Hz) oder um 0,54 ppm bei tieferem Feld. Für das C(9)-Proton ist es entsprechend umgekehrt: während das Signal für **1b** bei 6,87 ppm erscheint, ist es für **1a** um 0,93 ppm nach tieferem Feld nach 7,80 ppm verschoben. Das Signal dieses Protons ist in **1a** ausserdem durch allylische Kopplung mit den beiden C(2)-Protonen in ein breites Triplett (*J* ≈ 1,7 Hz) aufgespalten, während in **1b** keine derartige Kopplung zu beobachten ist. Der Einfluss von Ring B kann aus räumlichen Gründen nur bei (*E*)-Eucomin (**1a**) wirksam werden. Die beiden Protonen an C(2) erscheinen dort um 0,40 ppm nach tieferem Feld verschoben als Dublett bei 5,31 ppm (*J* = 1,7 Hz) gegenüber 4,91 ppm bei **1b**.

Eine weitere Stütze für diese Zuordnung lieferten die UV.-Spektren (Äthanol)⁴⁾ von **1a** und **1b**. Es ist bekannt, dass Chromophore mit *cis*-Konfiguration bei längeren Wellen absorbieren als diejenigen mit *trans*-Konfiguration, andererseits aber kleinere Extinktionskoeffizienten ϵ aufweisen [12]. So zeigt das Isomere **1b**, dem wir die (*Z*)-Konfiguration zugeordnet haben, ein Absorptionsmaximum bei

³⁾ Die Smp. und $[\alpha]_D$ -Werte stimmen mit den Angaben der Lit. [2] überein.

⁴⁾ Die in Lit. [2] angegebenen Werte für $\log \epsilon$ sind um eine Grössenordnung zu klein. Vgl. dazu auch Lit. [11].

363 nm mit $\log \epsilon = 4,394$, während das Maximum von **1a** bei 359 nm mit $\log \epsilon = 4,481$ beobachtet wird. Die Differenzen sind zwar gering, können jedoch als signifikant gewertet werden.

(+)-3,9-Dihydro-eucomin (**7a**) besitzt aufgrund der Elementaranalyse und des hochaufgelösten Massenspektrums (Molekel-Ion m/e 300,1000) die Formel $C_{17}H_{16}O_5$. Das Basissignal bei m/e 121 beweist die Methoxybenzyl-Seitenkette. Im UV.-Spektrum (Äthanol) erscheint das Hauptmaximum bei 289,5 nm mit $\log \epsilon = 4,315$, was dem für Eucomol (**4**) beobachteten Wert von 292 nm und $\log \epsilon = 4,255^4$ sehr nahe kommt. Es handelt sich dabei um eine Absorption des Rings A, die praktisch identisch mit der eines entsprechend O-substituierten Chroman-4-ons [8] bzw. Flavanons [13] ist. Das 1H -NMR.-Spektrum ($CDCl_3$) von **7a** zeigt im besonderen die für die 3,9-Dihydro-Verbindungen dieser Art [1] [8] [9] charakteristische Signalgruppe einer 2-1-2-Protonen-Gruppierung an den Kohlenstoff-Atomen C(2)–C(3)–C(9). Die beiden C(2)-Protonen erscheinen in erster Näherung als *AB*-Teil eines komplexen Kopplungssystems bei *ca.* 4,2 ppm. Einstrahlen im Bereich von 2,8 ppm bzw. 3173 Hz, dem Signal von H–C(3), führt zu einem durch Restkopplungen noch leicht gestörten *AB*-System bei 4,28 und 4,12 ppm mit $J_{AB} = 11,5$ Hz für diese Protonen. Ein entsprechendes Ergebnis liefert der Austausch von H–C(3) gegen Deuterium unter Einwirkung von Natriummethylat in deuteriertem Methanol. Das ganze Kopplungssystem wird zu zwei *AB*-Systemen vereinfacht, das eine für die beiden C(2)-Protonen wie oben beschrieben, das andere für die benzylichen Protonen bei 3,17 und 2,71 ppm mit $J_{AB} = 14$ Hz. Es ist ausserdem erwähnenswert, dass bei längeren Reaktionszeiten zusätzlich das aromatische Proton von Ring A ausgetauscht wird, dessen Signal bei höherem Feld erscheint. Bekanntlich handelt es sich dabei um das C(6)-Proton [14] [15].

Der Versuch, das optisch aktive **7a** mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Aceton zu methylieren, einer für die Herstellung der 5,7-Di-O-methyl-Derivate von (*E*)-Eucomin (**1a**) und Eucomol (**4**) sehr geeigneten Methode, führte zu racemischem 5,7-Di-O-methyl-3,9-dihydro-eucomin (**9b**). Einen weiteren Hinweis für diese Racemisierung lieferte die Behandlung von **7b** mit Kaliumcarbonat in deuteriertem Aceton, bei der nebst dem C(3)-Proton je nach Reaktionsdauer erneut auch dasjenige an C(6) ausgetauscht wurde. Die Umsetzung von **7a** mit Diazomethan in Äther in Gegenwart von Methanol führte schliesslich zu den gewünschten Verbindungen (+)-7-O-Methyl-3,9-dihydro-eucomin (**8a**) und (+)-5,7-Di-O-methyl-3,9-dihydro-eucomin (**9a**). Es ist bemerkenswert, dass Verbindung **9a** den optischen Antipoden des entsprechenden Derivates von (–)-5-O-Methyl-4'-demethyl-3,9-dihydro-eucomin (**11**) aus *Eucomis punctata* L'HÉRIT. darstellt [1] [8], die beiden Naturstoffe **7a** und **11** demnach entgegengesetzte Konfiguration an C(3) aufweisen.

4. Die 7-O-Methyl-Verbindungen. – Die Strukturermittlung der 7-O-Methyl-Verbindungen **2a**, **5** und **8** stützt sich wegen Substanzmangels im wesentlichen auf den Vergleich der physikalischen und spektralen Eigenschaften mit denen synthetischen Materials. Ihre spektralen Eigenschaften sind zudem denen der entsprechenden 7-Hydroxy-Verbindungen **1a**, **4** und **7** sehr ähnlich. Die wesentlichsten Unterschiede zeigen erwartungsgemäss die 1H -NMR.-Spektren, in denen jeweils im Bereich von 3,8 ppm ein weiteres Singulett für die drei zusätzlichen Methoxylprotonen zu beob-

Tabelle. Zuordnung der H-Atome in den 90-MHz-¹H-NMR-Spektren (CDCl₃)^{a)}

Substanz	C(2)	C(3)	C(5)	C(7)	C(6)/C(8)	C(9)	Aryl	C(4')
1a	5,31 <i>d</i> (1,7)	–	12,77 ^{b)} <i>s</i>	5,43 ^{b)} br. <i>s</i>	6,00/5,90 <i>AB</i> (2,3)	7,80 <i>t</i> (1,7)	7,27/6,96 <i>AA'BB'</i> (8,8)	3,87 <i>s</i>
1b	4,91 <i>s</i>	–	12,75 ^{b)} <i>s</i>	5,3 ^{b)} br.	5,99/5,93 <i>AB</i> (2,3)	6,87 <i>s</i>	7,81/6,90 <i>AA'BB'</i> (8,8)	3,85 <i>s</i>
4	4,21/4,06 <i>AB</i> (11,2)	3,34 ^{b)} <i>s</i>	11,26 ^{b)} <i>s</i>	5,82 ^{b)} br. <i>s</i>	6,03/5,99 <i>AB</i> (2,3)	2,95 <i>s</i>	7,11/6,87 <i>AA'BB'</i> (8,8)	3,80 <i>s</i>
7	4,28/4,12 <i>AB</i> -Teil	2,8 <i>m</i>	12,13 ^{b)} <i>s</i>	5,5 ^{b)} br. <i>s</i>	5,98/5,91 <i>AB</i> (2,3)	3,2/2,8 <i>m</i>	7,14/6,86 <i>AA'BB'</i> (8,8)	3,80 <i>s</i>
10	(11,5/4,2/6,5) 4,27/4,12 <i>AB</i> (11,4)	–	12,13 ^{b)} <i>s</i>	4,23 ^{b)} <i>s</i>	5,97 <i>s</i> (H—C(8))	3,17/2,71 <i>AB</i> (14,1)	7,14/6,87 <i>AA'BB'</i> (8,8)	3,80 <i>s</i>
2a	5,31 <i>d</i> (2)	–	12,76 ^{b)} <i>s</i>	3,82 <i>s</i>	6,08/5,96 <i>AB</i> (2,3)	7,81 br. <i>t</i> (2)	7,27/6,97 <i>AA'BB'</i> (8,8)	3,87 <i>s</i>
5	4,21/4,06 <i>AB</i> (11,2)	3,34 ^{b)} <i>s</i>	11,24 ^{b)} <i>s</i>	3,85 <i>s</i>	6,12/6,05 <i>AB</i> (2,3)	2,95 <i>s</i>	7,12/6,85 <i>AA'BB'</i> (8,8)	3,80 <i>s</i>
8	4,28/4,12 <i>AB</i> -Teil	2,8 <i>m</i>	12,11 ^{b)} <i>s</i>	3,81 ^{c)} <i>s</i>	6,06/5,97 <i>AB</i> (2,3)	3,2/2,8 <i>m</i>	7,14/6,87 <i>AA'BB'</i> (8,8)	3,80 ^{c)} <i>s</i>
3a	5,24 <i>d</i> (1,8)	–	3,91 ^{c)} <i>s</i>	3,83 ^{c)} <i>s</i>	6,12/6,07 <i>AB</i> (2,3)	7,77 br. <i>t</i>	7,24/6,59 <i>AA'BB'</i> (8,8)	3,85 ^{c)} <i>s</i>
6	4,19/3,97 <i>AB</i> (11,2)	3,97 ^{b)} <i>s</i>	3,90 ^{c)} <i>s</i>	3,86 ^{c)} <i>s</i>	6,11 <i>s</i> (2H)	2,93/2,83 <i>AB</i> (14)	7,15/6,84 <i>AA'BB'</i> (8,8)	3,79 ^{c)} <i>s</i>
9	4,27/4,09 <i>AB</i> -Teil	2,7 <i>m</i>	3,89 ^{c)} <i>s</i>	3,82 ^{c)} <i>s</i>	6,07/6,06 <i>AB</i> (2,3)	3,2/2,7 <i>m</i>	7,16/6,85 <i>AA'BB'</i> (8,8)	3,79 ^{c)} <i>s</i>

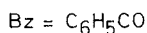
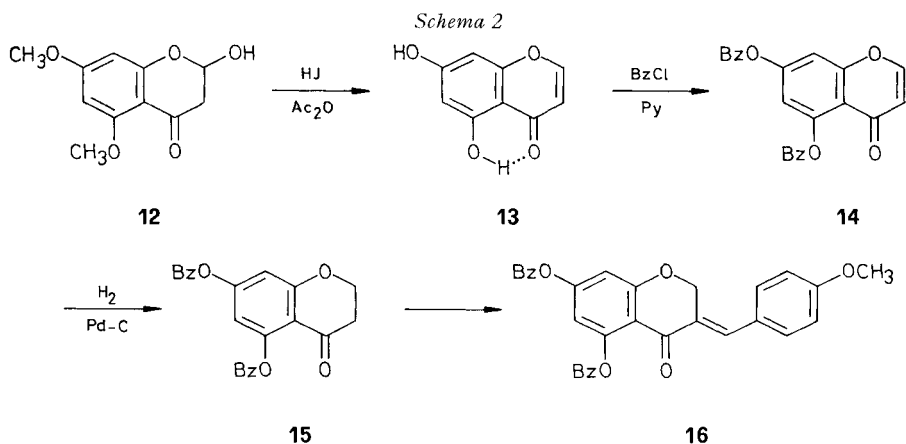
a) Erklärung der Zahlen und Zeichen, siehe «Allgemeines» im exp. Teil; die Zahlen in Klammern sind Kopplungskonstanten *J*.b) Mit D₂O austauschbare Protonen.

c) Diese Signale können vertauscht werden.

d) Eine Zuordnung durch Analogieschluss ist nicht möglich, wie der Vergleich mit einigen 5-O-Methyl-4'-demethyl-Verbindungen zeigt.

achten ist, während das entsprechende breite Signal der C(7)-Hydroxylgruppe fehlt (vgl. Tab.).

5. Reaktionen und Synthesen. – Das für die oben beschriebenen Untersuchungen benötigte (*E*)-Eucomin (**1a**) wurde nach *Krishnamurti et al.* [16] hergestellt. Es ergaben sich dabei einige Verbesserungen des Verfahrens: Die Demethylierung und Dehydratisierung von 2-Hydroxy-5,7-dimethoxy-chroman-4-on (**12**) zu 5,7-Dihydroxy-4-chromon (**13**) gelang am besten mit frischer 65proz. Jodwasserstoffsäure. Die Umsetzung von **13** zu 5,7-Dibenzoyloxy-4-chromon (**14**) verlief in stärker verdünnten Lösungen wesentlich besser, und die Hydrierung von **14** zum entsprechenden Chroman-4-on **15** führte erst unter Anwendung erhöhten Drucks zu befriedigenden Ergebnissen. Schliesslich erwies es sich als vorteilhaft, die Reaktionszeit bei der Kondensation von **15** mit Anisaldehyd zu verlängern.



(±)-3,9-Dihydro-eucomin (**7b**) liess sich durch katalytische Hydrierung von (*E*)-Eucomin (**1a**) mit 10proz. Pd/C gewinnen. Das *rac.*-Präparat kristallisierte aus Chloroform/Hexan in farblosen Plättchen vom Smp. 161–163° und war nach allen spektralen Daten mit dem optisch reinen Naturstoff **7a** identisch.

Zur Herstellung der 7-O-Methyl-Verbindungen **2**, **5** und **8** standen mehrere Wege offen. *Böhler & Tamm* [2] hatten 7-O-Methyl-eucomol (**5**) schon durch Behandeln von Eucomol (**4**) mit Diazomethan in reinem Äther erhalten. Diese Methode war bei (*E*)-Eucomin (**1a**) nicht anwendbar, da dessen α,β -ungesättigtes Carbonylsystem mit Diazomethan reagierte. Alternativen boten die Umsetzung mit Dimethylsulfat/Kaliumcarbonat in Dimethylformamid [10a] oder die indirekte Variante nach *Ahluwalia et al.* [17] über ein Acetylderivat. Schliesslich wurde festgestellt, dass mit Dimethylsulfat auch in Aceton als Lösungsmittel direkt eine selektive Methylierung erreicht werden kann, wenn anstelle von Kaliumcarbonat z.B. Natriumacetat als Base geeigneter Stärke eingesetzt wird. Bekanntlich dient Natriumacetat in der UV.-Spektroskopie zur Deprotonierung aktivierter phenolischer Hydroxylgruppen [18]. Das auf diese Weise erhaltene (*E*)-7-O-Methyl-eucomin (**2a**) war sowohl mit dem von *Böhler & Tamm* [2] beschriebenen Präparat wie auch mit dem Naturstoff in

allen spektralen Eigenschaften identisch und lieferte nach katalytischer Hydrierung mit 10proz. Pd-C *rac.*-7-O-Methyl-3,9-dihydro-eucomin (**8b**).

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung (Projekte Nr. 2.294.0.74 und 2.435.0.75), Herrn Dr. H. Lichti, Sandoz AG, Basel, für die hochaufgelösten Massenspektren, Herrn J. Habicht für die Herstellung einer grösseren Menge von (*E*)-Eucomin, sowie Herrn E. Saurer, Botanischer Garten der Universität Basel, für die Kultivierung von *Eucomis bicolor* BAK.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Die *Schmelzpunkte* wurden auf einem *Kofler-Block* bestimmt und sind korrigiert. Die *Elementaranalysen* wurden im mikroanalytischen Labor (*E. Thommen*), die *IR.-Spektren* (Angaben in cm^{-1}) mit einem *Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer* Modell 125 (KBr) und einem Modell 177 (CHCl_3), die *UV.-Spektren* (Angaben in λ_{max} ($\log \epsilon$)) auf einem *Beckman-D.K.2-Spektrophotometer* Modell 25, die *90-MHz-NMR.-Spektren* mit einem *Bruker-WH90*-Gerät mit *Fourier-Transform* im Spektrellaboratorium (*K. Aegerter*) unseres Instituts aufgenommen. In den NMR.-Spektren (Angaben in δ bezogen auf Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm)) bedeutet: *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *m* = Multiplett, br. = breit, *J* = Spin-Spin-Kopplungskonstante in Hz. Die Aufnahme der *Massenspektren* (Angaben in Massenzahlen *m/e*) erfolgte in der *Sandoz AG*, Basel (Dr. H. Lichti), auf einem *CEC-21-110B*-Massenspektrometer. Zur Bestimmung der *optischen Drehungen* diente ein *Perkin-Elmer-Polarimeter* Modell 141.

Für die *analytische und präparative Chromatographie* dienten Kieselgel 60 F 254-Fertigplatten, Polyamid 11 F 254-DC-Alufolien sowie Polyamid unter Zusatz von 20% mikrokristalliner Cellulose als Bindungsmittel, Kieselgel PF 254 und Kieselgel 0,05–0,20 mm (70–325 mesh ASTM), alle von der Fa. *E. Merck*, sowie Polyamid der Fa. *Woelm*, Eschwege. Die Eluierung der Zonen schichtchromatographischer Trennungen erfolgte, sofern nicht anders vermerkt, im Durchlaufverfahren mit Methylenchlorid/Methanol 98:2. Zur Sichtbarmachung der Substanzen auf den Schichtchromatogrammen dienten wahlweise UV.-Licht, Jod, Echtblausalz B oder Vanillin/Schwefelsäure-Reagens.

Die *Zwiebeln* von *Eucomis bicolor* BAK. wurden von der Fa. *C. G. Van Tubergen*, Haarlem (Holland), bezogen. Einige der Zwiebeln wurden im Botanischen Garten der Universität Basel (*E. Saurer*) kultiviert und nachbestimmt.

2. Isolierung der Homoisoflavanone. – Frische, von Verunreinigungen und dünnen Pflanzenteilen sorgfältig befreite Zwiebeln von *Eucomis bicolor* BAK. (1,48 kg) wurden aufgeschnitten und in einzelne Blätter zerlegt, diese im *Soxhlet-Apparat* mit Äther während 1–2 Std. (5–10 Leerungen) unter Lichtschutz extrahiert, die gelbe Ätherlösung 3mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. V. eingedampft. Aufnahmen des wachsartigen, gelben Rückstandes in Petroläther/Methanol und mehrmaliges Verteilen der Substanz zwischen Petroläther/10proz. wässrigem Methanol im Scheidetrichter-Verfahren lieferte nach Eindampfen der vereinigten polaren Phasen i. V., Aufnehmen in trockenem Äther und Filtrieren über Watte eine klare, gelbe Lösung, aus der die Homoisoflavanone (2,04 g) nach Entfernen des Lösungsmittels als trockener Schaum erhalten werden konnten. Die vereinigten Petrolätherphasen lieferten nach Trocknen und Eindampfen i. V. die wachsartigen Stoffe (ca. 0,4 g).

3. Chromatographische Trennung der Homoisoflavanone an Kieselgel. – *a) Säulenchromatographie:* 2,76 g eines Homoisoflavanon-Rohextraktes wurden an 100 g Kieselgel (zur präparativen Schichtchromatographie) mit Methylenchlorid/Methanol 98,5:1,5 aufgetrennt. Die Substanzfraktionen bis zum Erscheinen des gelb gefärbten Eucomins (**1**) (210 mg) enthielten insbesondere 7-O-Methyl-eucomol (**5**). Dieses kristallisierte nach weiterer Reinigung mittels Schichtchromatographie (Kieselgel; Benzol/Methanol 95:5; Petroläther/Äther 1:1, 2mal) aus Essigester/Hexan in blassbeigen Prismen vom Smp. 83–84°; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -27 \pm 2^\circ$ ($c = 0,412$, Chloroform) (Lit. [2]: $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -31 \pm 2^\circ$ ($c = 0,96$, Chloroform)). – UV. (Äthanol): 216 (4,46), 291 (4,302). – IR. (KBr): 3500, 3000, 2835, 1640, 1567, 1508, 1285, 1242, 1202, 1153, 1028, 818. (CHCl_3): 3530, 3050, 2945, 2845, 1645, 1578, 1507, 1380, 1290, 1160, 1075, 1035, 835.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (330) Ber. C 65,44 H 5,49% Gef. C 65,63 H 5,35%

Die beiden anderen Vertreter der 7-O-Methylgruppe, **2** und **8**, wurden in diesem Experiment nicht beobachtet (siehe unter b)).

Die anschliessende gelbe Substanzzone (390 mg) bestand aus einem Stoffgemisch, aus dem die Hauptkomponente (Z)-Eucomin (**1b**) durch Kristallisieren aus Chloroform/Hexan abgetrennt werden konnte; dunkelgelbe Nadeln vom Smp. 143–145° (vgl. (E)-Eucomin (**1a**): Smp. 199–201° [10a]). Das stets in geringer Menge entstehende schwerer lösliche (E)-Isomere **1a** kristallisierte dabei anfänglich neben dem (Z)-Isomeren **1b** in kleinen, hellgelben Nadelbüscheln, konnte jedoch durch rechtzeitige Unterbrechung der Kristallisation oder durch rasches Lösen des (Z)-Isomeren in Methylenchlorid und Filtrieren abgetrennt werden.

Charakterisierung von 1a: UV. (Äthanol): 212 (4,47), 359 (4,481). (Methanol): 356 (4,479). – IR. (KBr): 3340, 2965, 2920, 2855, 1646, 1626, 1602, 1585, 1550, 1498, 1266, 1158, 824. (CHCl₃): 3580, 3230, 2840, 1639, 1590, 1509, 1355, 1300, 1270, 1088, 1022.

C₁₇H₁₄O₅ (298) Ber. C 68,45 H 4,73% Gef. C 68,36 H 4,92%

Charakterisierung von 1b: UV. (Äthanol): 214 (4,47), 363 (4,394). – IR. (KBr): 3400, 3095, 2975, 2840, 1640, 1620, 1598, 1575, 1500, 1425, 1245, 1173, 1148, 1018, 820. (CHCl₃): 3220, 2940, 2840, 1638, 1605, 1590, 1508, 1460, 1392, 1292, 1080, 1022, 983, 824.

C₁₇H₁₄O₅ (298) Ber. C 68,45 H 4,73% Gef. C 68,29 H 4,63%

Durch Schichtchromatographie der Mutterlaugen von **1b** (Kieselgel; Petroläther/Äther 1:1, 2mal) liess sich das (+)-3,9-Dihydro-eucomin (**7a**) gewinnen. Elution der direkt vor **1b** befindlichen, farblosen Zone, Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Chloroform oder Essigester/Hexan lieferte **7a** in farblosen Plättchen vom Smp. 161–163°; $[\alpha]_D^{24} = +38 \pm 2^\circ$ ($c = 0,434$, Chloroform). – UV. (Äthanol): 212 (4,40), 222 (4,33), 291 (4,231), 325,5 (3,87). (Methanol): 289,5 (4,315). – IR. (KBr): 3200, 2930, 1645, 1625, 1588, 1508, 1497, 1300, 1242, 1172, 1155, 1020, 802. (CHCl₃): 1640, 1510, 1380, 1300, 1165, 1032. – MS. (hochaufgelöst): Molekel-Ion bei 300, 1000 (ber. für C₁₇H₁₆O₅ 300,0998); Basisspitze bei 121.

Weiteres Eluieren der Säule ergab etwa 1,8 g rohes Eucomol (**4**), das aus Chloroform oder Chloroform/Hexan in blassbeigen Prismen vom Smp. 133–134° kristallisierte; $[\alpha]_D^{24} = -26 \pm 2^\circ$ ($c = 0,505$, Chloroform) (Lit. [2]: 134,5–135°; $[\alpha]_D^{25} = -32 \pm 2^\circ$ (Chloroform)). – UV. (Äthanol): 214 (4,22), 293 (4,220), 328 (3,91).

C₁₇H₁₆O₆ (316) Ber. C 64,55 H 5,10% Gef. C 64,56 H 5,32%

Durch Nachwaschen mit Methylenchlorid/Methanol 95:5 wurden schliesslich 180 mg stärker polare Stoffe erhalten.

b) *Präparative Schichtchromatographie*: 1,33 g Homoisoflavanon-Rohextrakt wurden mittels präp. Schichtchromatographie (Benzol/Methanol 95:5, 2mal) in folgende Fraktionen aufgetrennt: Frontzone: 4 mg **2b**, **8**; Zone 1: 126 mg **5**; Zone 2: 215 mg **1b**, **7a**; Zwischenzone: 67 mg **1b**, **4**, **7a**; Zone 3: 867 mg **4**; Endzone: 51 mg stärker polare Stoffe.

Die Komponenten der Zonen 1 bis 3 wurden wie unter a) beschrieben gereinigt. Eine erste Trennung der Frontzone mit Benzol lieferte 2 mg einer Substanz vom Rf. *ca.* 0,5, die sich mit Petroläther/Äther 3:1, 2mal entwickelt, in 0,3 mg (E)-7-O-methyl-eucomin (**2a**) und 0,15 mg des etwas weniger polaren 7-O-Methyl-3,9-dihydro-eucomin (**8**) auftrennen liessen.

Charakterisierung von 2a: UV. (Äthanol): 212 (4,53), 358 (4,45). – IR. (CHCl₃): 1640, 1603, 1580, 1510, 1357, 1290, 1152, 1090, 828.

Charakterisierung von 8: UV. (Äthanol): 215 (4,44), 225 (4,32), 289 (4,21). – IR. (CHCl₃): 1638, 1573, 1509, 1379, 1152.

4. Chromatographische Trennung der Homoisoflavanone an Polyamid. – a) *Säulen-chromatographie*: 101 mg eines Gemisches von (Z)-Eucomin (**1b**), Eucomol (**4**) und (+)-3,9-Dihydro-eucomin (**7a**) wurden an Polyamid (8 g, eingefüllt mit Petroläther; eluiert mit Petroläther/Benzol 6:5, mit steigender Menge von Butanon/Methanol 1:1, beginnend mit 2%) langsam chromatographiert. Es resultierten 5 mg reines **7a**, 9 mg eines Gemisches von **1b** und **7a**, 40 mg reines **1b**, 8 mg eines Gemisches von **1b** und **4** sowie 40 mg reines **4**.

b) *Schichtchromatographie*: 15 mg einer älteren Mutterlauge von (Z)-Eucomin (**1b**) wurden auf einer Polyamid DC-Alufolie (Petroläther/Benzol/Butanon/Methanol 12:10:1:1 [4]³, 2mal) aufgetrennt, die drei Zonen im Durchlaufverfahren (Methylenchlorid/Methanol 95:5) erschöpfend extrahiert und mittels einer kleinen Kieselgelsäule (500 mg; Methylenchlorid/Methanol 98:2) von Polyamid-Schichtmaterial befreit. Die unpolare Zone enthielt *ca.* 1 mg (+)-3,9-Dihydro-

eucomin (**7a**), die zweite 8 mg mit **1a** leicht verunreinigtem (*Z*)-Eucomin (**1b**) und die dritte 6 mg (*E*)-Eucomin (**1a**).

5. (*E*)-7-O-Methyl-eucomin (2a). – Eine Lösung von 95 mg (*E*)-Eucomin (**1a**) und 0,5 ml Dimethylsulfat in 20 ml abs. Aceton wurden in Gegenwart von 500 mg wasserfreiem, fein zerriebenem Natriumacetat bei Raumtemperatur (RT.) während 2 Tagen kräftig gerührt, darauf dieselbe Menge Dimethylsulfat und Natriumacetat zugegeben und weitere 4 Tage gerührt. Verdünnen mit Wasser auf das dreifache Volumen, Zugabe von 5 ml konz. Ammoniak, Rühren während 5 Std., Abnutschen, Waschen mit Wasser und Trocknen des Rückstandes an der Luft ergab 87 mg eines Rohproduktes, das über eine kleine Kieselgelsäule gereinigt wurde (500 mg; Methylenchlorid/Methanol 98:2). Umkristallisieren aus Chloroform oder Chloroform/Hexan lieferte reines **2a** in gelben Plättchen vom Smp. 147–148° (Lit. [2]: 145–149°). – UV. (Äthanol): 211,5 (4,49), 357,5 (4,508). – IR. (KBr): 2988, 2839, 1635, 1576, 1506, 1458, 1348, 1144, 808, 508. (CHCl₃): 3005, 2842, 1639, 1580, 1290, 1154, 827.

C₁₈H₁₆O₅ (312) Ber. C 69,22 H 5,16% Gef. C 68,99 H 5,33%

6. (*E*)-5,7-Di-O-methyl-eucomin (3a). – Eine Lösung von 300 mg (*E*)-Eucomin (**1a**) und 3 ml Dimethylsulfat in 40 ml abs. Aceton wurde in Gegenwart von 2 g fein zerriebenem Kaliumcarbonat während 15 Std. kräftig gerührt. Verdünnen mit Wasser auf das doppelte Volumen, Zugabe von 10 ml konz. Ammoniak und Aufarbeiten wie unter 5. beschrieben lieferte 330 mg **3a**. Die Verbindung kristallisierte aus Chloroform/Hexan in hellgelben Nadeln vom Smp. 142–144° (Lit. [2]: 142–144°). – UV. (Äthanol): 211,5 (4,57), 339 (4,467). – IR. (KBr): 3018, 2982, 2940, 2845, 1661, 1605, 1563, 1502, 1250, 1150, 1106, 813. (CHCl₃): 2940, 2840, 1660, 1602, 1573, 1460, 1156, 1110, 820.

C₁₉H₁₈O₅ (326) Ber. C 70,16 H 5,66% Gef. C 69,92 H 5,56%

7. 7-O-Methyl-eucomol (5). – Eine Lösung von 950 mg Eucomol (**4**) in 50 ml abs. Äther wurde mit einem Überschuss an Diazomethan in Äther versetzt und 18 Std. bei 4° stehengelassen. Nach einer weiteren Stunde bei RT. und Zugabe von etwas Eisessig wurde i. V. eingedampft und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Methylenchlorid). Es resultierten 950 mg **5**, die aus Essigester/Hexan in blassbeigen Prismen vom Smp. 82–83° kristallisierten; $[\alpha]_D^{24} = -28 \pm 2^\circ$ ($c = 0,95$, Chloroform) (vgl. unter 3.).

C₁₈H₁₈O₆ (330) Ber. C 65,44 H 5,49% Gef. C 65,31 H 5,51%

8. 5,7-Di-O-methyl-eucomol (6). – a) Eucomol (**4**) oder 7-O-Methyl-eucomol (**5**) wurden in der unter 6. beschriebenen Weise umgesetzt.

b) Eine Lösung von 300 mg 7-O-Methyl-eucomol (**5**) in 15 ml Methanol wurde mit einem Überschuss an Diazomethan in Äther 18 Std. bei 4° stehengelassen. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 7. beschrieben, wobei für die säulenchromatographische Reinigung Methylenchlorid/Methanol 98:2 diente. Es resultierten 325 mg dünnstichtchromatographisch einheitliches Rohprodukt, die aus Chloroform/Hexan in blassbeigen Nadeln vom Smp. 120–121° kristallisierten; $[\alpha]_D^{26} = -56 \pm 2^\circ$ ($c = 0,474$, Chloroform). (Lit. [2]: 120–121°; $[\alpha]_D^{25} = -71 \pm 2^\circ$ (Chloroform)). – UV. (Äthanol): 214 (4,46), 223 (4,46), 283 (4,285). – IR. (KBr): 3925, 3023, 2985, 2930, 2860, 2838, 1662, 1602, 1565, 1507, 1208, 811. (CHCl₃): 3480, 2940, 2840, 1670, 1610, 1523, 1157, 1130, 1105, 965, 822.

C₁₉H₂₀O₆ (344) Ber. C 66,27 H 5,85% Gef. C 66,35 H 6,04%

9. (±)-3,9-Dihydro-eucomin (7b). – Eine Lösung von 30 mg (*E*)-Eucomin (**1a**) in 10 ml Äthanol wurde über 20 mg 10proz. Pd/C bei Normaldruck während 5 Std. hydriert, darauf über Celite vom Katalysator abfiltriert, mit Benzol nachgewaschen, eingengt und das Rohprodukt schichtchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Petroläther/Äther 6:4, 2mal). Es resultierten 20 mg **7b**, die aus Chloroform oder Essigester/Hexan in farblosen Plättchen vom Smp. 161–163° kristallisierten. Die Verbindung war in allen spektralen Daten mit dem Naturstoff identisch.

C₁₇H₁₆O₅ (300) Ber. C 67,99 H 5,37% Gef. C 68,03 H 5,49%

10. (+)-7-O-Methyl-3,9-dihydro-eucomin (8a) und (+)-5,7-Di-O-methyl-3,9-dihydro-eucomin (9a). – Eine Lösung von 4,3 mg (+)-3,9-Dihydro-eucomin (**7a**) in 3 ml Methanol wurde mit einem Überschuss an Diazomethan in Äther (10 ml) versetzt und 22 Std. bei 0° stehengelassen. Zugabe von wenig Essigsäure, Entfernen des Lösungsmittels und schichtchromatographische Reinigung (Kieselgel; Äther) lieferte in der wenig polaren Zone 2,2 mg **8a** mit $[\alpha]_D^{24} =$

+ 23 ± 2° ($c = 0,218$, Chloroform), und in der stärker polaren Zone 2,3 mg **9a** mit $[\alpha]_D^{24} = +12 \pm 2^\circ$ ($c = 0,227$, Chloroform) (vgl. Lit. [8]: Derivat aus **11**, $[\alpha]_D^{24} = -20 \pm 2^\circ$ ($c = 0,830$, Chloroform); Neubestimmung: $[\alpha]_D^{25} = -13 \pm 2^\circ$ ($c = 0,80$, Chloroform)). Umkristallisieren von **8a** aus Methylenchlorid/Hexan lieferte farblose Plättchen vom Smp. 85–87°.

Charakterisierung von 8a: UV. (Äthanol): 214 (4,45), 223 (4,40), 288,5 (4,306). – IR. (CHCl₃): 2995, 2940, 2840, 1638, 1575, 1510, 1380, 1154, 1031, 828.

Charakterisierung von 9a: UV. (Äthanol): 212 (4,40), 226,5 (4,41), 283,5 (4,281). – IR. (CHCl₃): 3000, 2940, 2840, 1668, 1608, 1573, 1512, 1457, 1155, 1122, 821.

11. (±)-7-O-Methyl-3,9-dihydro-eucomin (8b). – Eine Lösung von 11 mg (*E*)-7-O-Methyl-eucomin (**2a**) in 5 ml Äthanol wurde über 12 mg 10proz. Pd/C während 1 Std. hydriert, darauf vom Katalysator abfiltriert, mit Benzol nachgewaschen, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt über eine kleine Kieselgelsäule gereinigt (500 mg; Methylenchlorid/Methanol 98:2). Umkristallisieren aus Essigester/Hexan lieferte reines **8b** in farblosen Plättchen vom Smp. 86–87°. – UV. (Äthanol): 288,5 (4,299). – IR. (KBr): 2930, 2840, 1638, 1610, 1568, 1188, 1153, 1030. (CHCl₃): 3000, 2940, 2840, 1638, 1572, 1153, 828.

C₁₈H₁₈O₅ (314) Ber. C 68,87 H 5,77% Gef. C 68,61 H 5,72%

12. (±)-5,7-Di-O-methyl-3,9-dihydro-eucomin (9b). – Eine Lösung von 30 mg (±)-3,9-Dihydro-eucomin (**7a**) und 0,5 ml Dimethylsulfat in 10 ml abs. Aceton wurde in Gegenwart von 200 mg fein zerriebenem Kaliumcarbonat während 15 Std. gerührt. Filtrieren, Entfernen des Lösungsmittels und schichtchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Kieselgel; Äther, Methylenchlorid/Methanol 98:2) lieferte 30 mg **9b** als farblosen Lack (vgl. Lit. [10b]: Smp. 82–84°). Die Verbindung war in allen spektralen Daten mit **9a** identisch.

13. (±)-[3,6-²H₂]-3,9-Dihydro-eucomin (10). – *a*) Eine Lösung von 15 mg (±)-3,9-Dihydro-eucomin (**7b**) in 1 ml Methanol-d₁ wurde in Gegenwart einer kleinen Menge (*ca.* 3 mg) Natriummethylat unter Argon 3 Tage stehengelassen, darauf mit Eisessig angesäuert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand schichtchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Methylenchlorid/Methanol 95:5). Umkristallisieren aus Chloroform/Hexan lieferte farblose Plättchen vom Smp. 161–163° (vgl. (±)-3,9-Dihydro-eucomin (**7b**): 161–163°). – UV. (Äthanol): 211 (4,43), 222 (4,36), 290,5 (4,25), 325 (3,84). – IR. (KBr): 3200, 1950, 1835, 1583, 1504, 1474, 1290, 1240, 1155, 1091, 1020. (CHCl₃): 3580, 3230, 2940, 2840, 1638, 1582, 1510, 1468, 1439, 1373, 1298, 1090, 1030. – MS. (hochaufgelöst): Molekel-Ion bei 302,1085 (ber. für C₁₇H₁₄²H₂O₅ 302,1123); Basis-spitze bei 121.

b) Eine Lösung von 4 mg (±)-3,9-Dihydro-eucomin (**7b**) in 0,5 ml Aceton-d₆ wurde in Gegenwart von 50 mg fein zerriebenem Kaliumcarbonat während 48 Std. gerührt, darauf über *Celite* filtriert, mit Aceton nachgewaschen, das Lösungsmittel i.V. entfernt und das Rohprodukt schichtchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Petroläther/Äther 6:4, 2mal). Es resultierten 3,5 mg **10**, die nach ¹H-NMR.-Spektrum (CDCl₃) an C(3) etwa 70% und an C(6) etwa 30% Deuterium aufwiesen⁵⁾.

14. 5,7-Dihydroxy-4-chromon (13). – Zu einer Suspension von 38 g 2-Hydroxy-5,7-dimethoxy-chroman-4-on (**12**) in 270 ml Essigsäureanhydrid wurden langsam 305 ml 65proz. Jodwasserstoffsäure getropft, darauf während 24 Std. bei 110° gerührt und weitere 36 Std. bei RT. stehengelassen. Nach Einrühren in 1 l ges. Bisulfitlauge wurde filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Es resultierten 27 g rohes, chromatographisch einheitliches **13**. Säulenchromatographische Reinigung einer Probe (Kieselgel; Methylenchlorid/Aceton 4:1) und Umkristallisieren aus Äthanol lieferte reines **13** in farblosen Kristallen⁶⁾.

C₉H₆O₄ (178) Ber. C 60,68 H 3,40% Gef. C 60,76 H 3,57%

⁵⁾ Der unvollständige Deuterierungsgrad an C(3) dürfte auf die hier gewählte Aufarbeitungsmethode zurückzuführen sein, wobei Deuterium wieder gegen Wasserstoff ausgetauscht wurde.

⁶⁾ Wie *Stocker et al.* [19] kürzlich gezeigt haben, weist 5,7-Dihydroxy-4-chromon ein komplexes Schmelzverhalten auf. Unsere Proben begannen sowohl offen, wie auch in einer Kapillare eingeschmolzen, bei etwa 170° zu sublimieren. Eingeschmolzen zersetzte sich die Substanz fortwährend bis gegen 300°, wo sie schliesslich über ein grösseres Temperaturintervall unter vollständiger Zersetzung schmolz.

15. 5,7-Dibenzoyloxy-4-chroman (14). – Eine Lösung von 28 g 5,7-Dihydroxy-4-chroman (**13**) in 150 ml abs. Pyridin wurde portionenweise mit 140 ml Benzoylchlorid versetzt und 24 Std. bei RT. gerührt, darauf wurde auf 1 l Eiswasser gegossen und mit 30 ml Aceton nachgespült, die wässrige Phase abgegossen, der dunkle Rückstand mit Äther gewaschen und getrocknet. Es resultierten 80 g Rohprodukt, die aus Äthanol 43 g **14** vom Smp. 159–161° lieferten (Lit. [16]: 161°).

$C_{23}H_{14}O_6$ (386) Ber. C 71,50 H 3,65% Gef. C 71,77 H 3,85%

16. 5,7-Dibenzoyloxy-chroman-4-on (15). – Eine Lösung von 25 g 5,7-Dibenzoyloxy-4-chroman (**14**) in 1,9 l Essigester wurde über 5 g 10proz. Pd/C bei 100 atü während 6 Std. hydriert. Filtrieren, Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Äthanol lieferte reines **15** in farblosen Prismen vom Smp. 115–117° (Lit. [16]: 118–120°).

$C_{23}H_{16}O_6$ (388) Ber. C 71,13 H 4,15% Gef. C 71,29 H 4,41%

17. (E)-5,7-Di-O-benzoyl-eucomin (16). – Eine Lösung von 25,2 g 5,7-Di-O-benzoyl-chroman-4-on (**15**) und 50 ml frisch destilliertem Anisaldehyd in 2,5 l abs. Äther wurde mit Salzsäuregas unter Eiskühlung gesättigt und 4 Tage bei RT. stehengelassen. Vorsichtige Hydrolyse mit Eiswasser und Neutralwaschen der Ätherphase, Abfiltrieren des auskristallisierten Produktes, Trocknen der Lösung, Eindampfen, Entfernen des überschüssigen Anisaldehyds durch Wasserdampfdestillation, Dekantieren der wässrigen Phase und azeotropes Entfernen restlichen Wassers mit Benzol lieferte ein zähes Öl, aus dem durch Umkristallisieren aus Methanol 22 g rohes **16** erhalten werden konnten. Eine weitere Kristallisation aus Methanol ergab 17,8 g **16** in hellgelben Nadeln vom Smp. 127–129° (Lit. [16]: 134–135°). Durch säulenchromatographische Reinigung der Mutterlaugen (Kieselgel; Petroläther mit Benzol in steigender Menge) konnten weitere 2 g **16** erhalten werden.

$C_{31}H_{22}O_7$ (506) Ber. C 73,51 H 4,38% Gef. C 73,59 H 4,58%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. E. Finckh & Ch. Tamm, *Experientia* 26, 472 (1970).
- [2] P. Böhler & Ch. Tamm, *Tetrahedron Letters* 1967, 3479.
- [3] Ch. Tamm, *Arzneimittel-Forsch.* 22, 1776 (1972).
- [4] E. Stahl, «Dünnschicht-Chromatographie», Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York; 2. Aufl., 1967, S. 671.
- [5] M. Jay, J.-F. Gonnet, E. Wollenweber & B. Voirin, *Phytochemistry* 14, 1605 (1975).
- [6] J. A. Donnelly & P. O'Boyle, *Chem. Commun.* 1969, 1060.
- [7] W. Heller, Diss. Basel 1973.
- [8] R. E. Finckh, Diss. Basel 1970.
- [9] W. T. L. Sidwell & Ch. Tamm, *Tetrahedron Letters* 1970, 475.
- [10] a) L. Farkas, A. Gottsegen & M. Nógrádi, *Tetrahedron* 26, 2787 (1970); *idem*, *Tetrahedron Letters* 1968, 4099. – b) L. Farkas, A. Gottsegen, M. Nógrádi & J. Strelisky, *Tetrahedron* 27, 5049 (1971).
- [11] P. M. Dewick, *Phytochemistry* 14, 983 (1975).
- [12] D. H. Williams & I. Fleming, «Spectroscopic Methods in Organic Chemistry», McGraw Hill Publ., London, New York, Toronto, Sidney 1966, S. 16.
- [13] A. I. Scott, «Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products», Pergamon Press, Oxford 1964, S. 109.
- [14] T. J. Mabry & K. R. Markham, «The Systematic Identification of Flavonoids», Springer-Verlag, Berlin 1970.
- [15] J. Massicot & J.-P. Marthe, *Bull. Soc. chim. France* 1962, 1962.
- [16] H. G. Krishnamurti, B. Parkash & T. R. Seshadri, *Indian J. Chemistry* 12, 554 (1974).
- [17] V. K. Ahluwalia, B. K. Malik & T. R. Seshadri, *Indian J. Chemistry* 13, 196 (1975).
- [18] T. A. Geissmann, «The Chemistry of Flavonoid Compounds», Pergamon Press, Oxford 1964, S. 122.
- [19] M. Stocker, B. Janistyn & R. Pohl, *Arch. Pharmaz.* 307, 946 (1974).