

Die Ringverengung von 2,2-Dimethyl-2H-chromenen durch Oxidation mit Thallium(III)-nitrat.

Die Synthese des Corylins¹⁾

Sándor Antus^{a)}, Ágnes Gottsegen^{a)}, Mihály Nógrádi^{a)}* und Annamária Gergely^{b)}

Forschungsgruppe für Alkaloidchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften^{a)}, Pf. 91, H-1521 Budapest, und

Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie der Technischen Universität^{b)}, Pf. 91, H-1521 Budapest

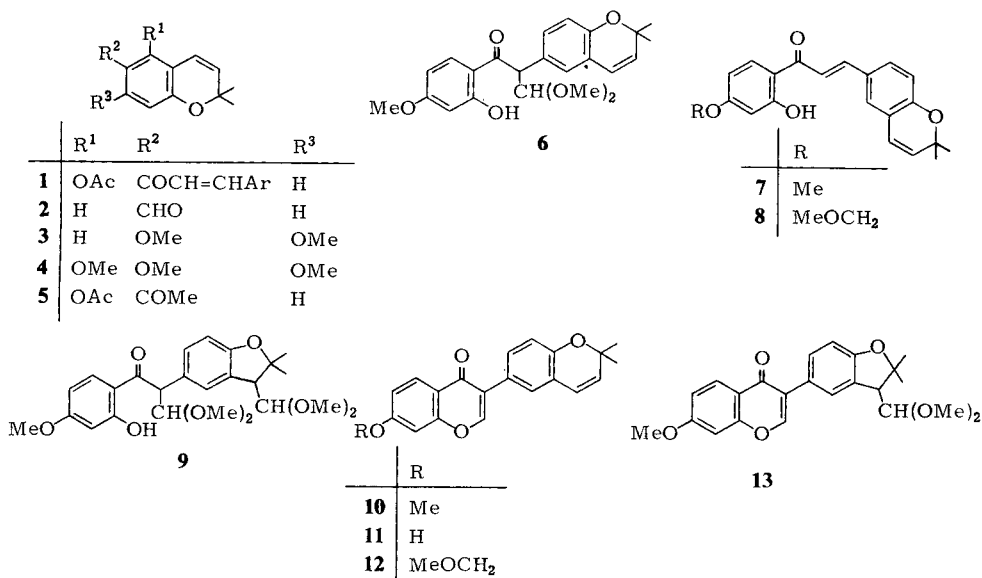
Eingegangen am 2. März 1979

Mit Ausnahme der 5-Acetoxy-Derivate, die nur sehr langsam reagieren, unterliegen 2,2-Dimethyl-2H-chromene und 3,4-Dihydro-2H-pyran einer glatten Oxidation mit $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Methanol, die im allgemeinen durch Ringverengung zu 3-(Dimethoxymethyl)-2,3-dihydrobenzofuranen bzw. 2-(Dimethoxymethyl)tetrahydrofuran führt. Ringverengte Verbindungen wurden bei der Synthese des Pyranoisoflavons Corylin (11) als Nebenprodukte isoliert.

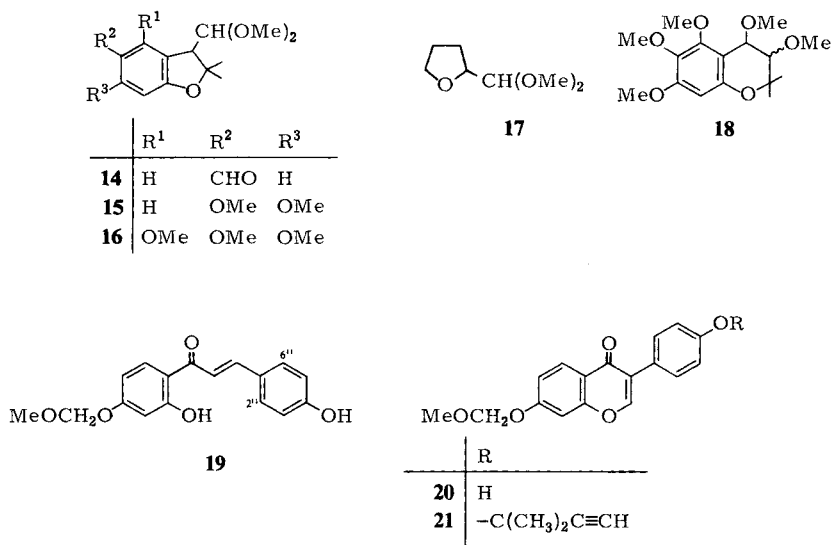
Ring Contraction of 2,2-Dimethyl-2H-chromenes by Oxidation with Thallium(III) Nitrate. The Synthesis of Corylin¹⁾

Except for the 5-acetoxy derivatives, which react very slowly, 2,2-dimethyl-2H-chromenes and 3,4-dihydro-2H-pyran are oxidized smoothly with $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in methanol to give generally by ring contraction 3-(dimethoxymethyl)-2,3-dihydrobenzofurans and 2-(dimethoxymethyl)-tetrahydrofuran, respectively. Ring-contracted products were isolated as by-products in the synthesis of the pyranoisoflavone corylin (11).

In einer früheren Mitteilung²⁾ berichteten wir, daß Chalcone vom Typ 1 mit Thallium-(III)-nitrat in Methanol (TTN/MeOH) in etwa 30 min ohne Nebenprodukte die entsprechenden, mit 6 verwandten 1,2-Diaryl-3,3-dimethoxy-1-propanone ergaben, die dann zu Isoflavonen cyclisiert werden können. Es war daher überraschend, daß bei der Oxidation des Chalcons 7 mit 1 mol TTN/MeOH zwei Produkte entstanden und unverändertes 7 zurückblieb. Nach chromatographischer Trennung identifizierten wir das Hauptprodukt ¹H-NMR-spektroskopisch mit dem erwarteten Acetal 6, das Nebenprodukt dagegen mit dem Bisacetal 9 (als Diastereomerengemisch). Ringschluß von 6 bzw. 9 mit Natriummethylat³⁾ ergab 7-O-Methylcorylin (10)⁴⁾ bzw. 13. Nach Literaturangaben⁵⁾ ließ sich eine 3,4-Dimethoxylierung des Chromangerüsts (wie z. B. bei 18) nicht ausschließen, doch sollte dabei ein Gemisch an *cis*- und *trans*-3,4-Dimethoxychroman-Derivaten anfallen, was nicht beobachtet wurde. Für die Konstitution 9 bzw. 13 sprachen auch die den Acetalprotonen zugeordneten Dubletts bei $\delta = 4.50$ bzw. 4.55 ppm; Methin-Protonen-Signale in *meso*- und (+)-1,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan erscheinen bei $\delta = 4.08$ und 4.21⁵⁾.

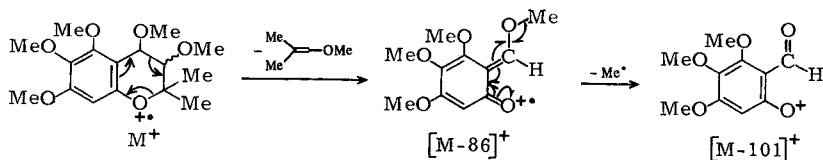


In ähnlicher Weise ergaben die Modellverbindungen **2**⁶⁾ und **3**⁷⁾ bzw. 3,4-Dihydro-2*H*-pyran mit TTN/MeOH glatt die ringverengten Produkte **14**, **15** und **17**, während aus **4**, wie eine GC-MS-Analyse und das ¹H-NMR-Spektrum der Produktmischung zeigten, neben der ringverengten Verbindung **16** auch die diastereomeren 3,4-Dimethoxychromane **18** entstanden. Allein die mit **1** eng verwandte 5-Acetoxy-Verbindung **5** reagierte mit TTN/MeOH äußerst träge: erst nach mehreren Stunden konnten dünnschichtchromatographisch Spuren von Umsetzungsprodukten nachgewiesen werden.



Die Acetale **14–17** und das Chroman **18** unterscheiden sich deutlich im Massenspektrum. Während bei den Acetalen der Basispeak (m/e) = 75 von dem Dimethoxymethyl-Radikal stammt und auch die komplementären Ionen $[\text{M} - 75]^+$ gut identifizierbar sind, spaltet **18** kein Dimethoxymethyl-Radikal ab und ergibt durch den in Schema 1 dargestellten und mit genauen Massenbestimmungen belegten Prozeß die Ionen m/e = $[\text{M} - 86]^+$ und $[\text{M} - 101]^+$ als Hauptfragmente.

Schema 1



Corylin (**11**), ein neues, aus den Früchten von *Psoralea coryfolia* isoliertes⁸⁾ Pyranoisoflavin, wurde auf zwei Wegen synthetisiert. Einerseits oxidierten wir das Chalcon **8** mit TTN/MeOH und cyclisierten das Rohprodukt mit Säure direkt zu einem Isoflavongemisch, aus dem Corylin durch fraktionierende Kristallisation in niedriger Ausbeute abgetrennt wurde. Andererseits führten wir das Chalcon **19** mit der üblichen Methode in das 4'-Hydroxyisoflavin **20** über und bauten nachträglich den Dimethylchromen-Ring nach der Methode von Iwai und Ide⁹⁾ in zwei Schritten (**20** → **21** → **12**) auf. Corylin (**11**) wurde dann durch Säure freigesetzt.

Die Chalone **7**, **8** und **19** sowie das Dimethylchromen **4** wurden nach Literaturmethoden (s. Experimenteller Teil) hergestellt.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir den Herren Dr. P. Kolonits und Dr. L. Radics sowie Frau Dr. E. Baltz-Gács. Für wertvolle Diskussionen sind wir Herrn Prof. L. Farkas, für eine Probe von Corylin Herrn Prof. A. C. Jain (Simla) zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroheiztisch, unkorrigiert. — ¹H-NMR-Spektren: Varian XL 100 (bei 100 MHz) und Perkin-Elmer R 12 (bei 60 MHz), Tetramethylsilan als innerer Standard. Massenspektren: JEOL-0156-2 Doppelfocus-Instrument. Aufnahmebedingungen: Beschleunigungsspannung 10 kV, Elektronenenergie 75 eV, Ionisierungsstrom 200 µA. Die Spektren wurden bei hoher Auflösung an Ilford Q-2 Photoplaten registriert, die Auflösung war besser als 15 ppm.

1-(1,1-Dimethyl-2-propinyloxy)-3,4,5-trimethoxybenzol: 18.4 g (0.10 mol) 3,4,5-Trimethoxyphenol¹⁰⁾, 12.2 g (0.12 mol) 3-Chlor-3-methyl-1-butan¹¹⁾ und 5.0 g Kaliumcarbonat wurden in 150 ml absol. Aceton 8 h gekocht. Die filtrierte Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in Ether aufgenommen und die Lösung mit 3 × 30 ml 10proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Eindampfen ergab das chromatographisch fast reine Produkt (10.0 g, 40%), das ohne teilweisen Ringschluß zu **4** nicht destillierbar ist.

5,6,7-Trimethoxy-2,2-dimethyl-2*H*-1-benzopyran (**4**): 7.5 g (0.03 mol) der vorstehenden Acetylenverbindung wurden 1 h in Dimethylanilin gekocht, mit 100 ml Chloroform verdünnt und die Lösung erst mit 5 × 100 ml 10proz. Salzsäure, dann mit Wasser ausgeschüttelt. Trocknen, Eindampfen und Destillieren ergab 4.5 g (60%) **4**.

5-Acetoxy-6-acetyl-2,2-dimethyl-2H-1-benzopyran (**5**) wurde aus 6-Acetyl-5-hydroxy-2,2-dimethyl-2H-1-benzopyran¹²⁾ mit Acetanhydrid/Perchlorsäure nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel, Laufmittel n-Hexan/Ethylacetat, 3:1) in 35% Ausb. erhalten.

Die Chalone **7**, **8** und **19** wurden wie früher beschrieben¹³⁾ hergestellt: **7** aus 2-Hydroxy-4-methoxyacetophenon¹⁴⁾ und **2** (Methode A), Ausb. 26%; **8** aus 2-Hydroxy-4-(methoxymethoxy)-acetophenon¹⁵⁾ und **2** (Methode A), Ausb. 60%; **19** aus 2-Hydroxy-4-(methoxymethoxy)acetophenon¹⁵⁾ und 4-Hydroxybenzaldehyd (Methode D), Ausb. 23%.

Allgemeine Vorschrift für die Oxidation mit Thallium(III)-nitrat in Methanol: Eine Lösung von 0.01 mol des Substrats in 100–200 ml absol. Methanol wurde mit 5.33 g (0.012 mol) $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemp. etwa 15–30 min gerührt. Nach Zugabe von 25 ml gesättigter Kochsalzlösung filtrierte man die Thallium(I)-Salze ab, gab Wasser zu und extrahierte das Produkt mit Chloroform.

Corylin-7-O-methylether (10): 0.32 g (0.008 mol) **6** wurden in 10 ml 0.1 N Natriummethylat 48 h stehengelassen. Ansäuern mit Essigsäure, Eindampfen und Kristallisieren des Rückstandes aus Hexan ergab 0.165 g (62%) **10**, Schmp. 104–105°C (Lit.⁸⁾ Schmp. 101°C).

Corylin (**11**)

a) 1.09 g (0.003 mol) **8** oxidierte man wie oben beschrieben für 48 h und kochte danach das Rohprodukt 1 h in einem Gemisch von 20 ml Methanol und 1 ml 10proz. Salzsäure. Eindampfen, Extraktion des Rückstandes mit Chloroform, Eindampfen und wiederholtes Kristallisieren aus Methanol ergab 70 mg (7%) **11**, Schmp. 246–248°C (Lit.⁸⁾ 238–239°C). Synthetisches **11** wurde mit Corylin durch Misch.-Schmp., Dünnschichtchromatographie und IR-Spektrum identifiziert.

¹H-NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 1.25 [s, 6 H, C(CH₃)₂], 3.26 (s, breit, 1 H, OH), AB-Signal (δ_{A} = 5.58, δ_{B} = 6.24, J = 9 Hz, je 1 H, 3'-H_A, 4'-H_B), 6.50–7.30 (m, 5 H, Aromaten-H), 7.80 (d, J = 8 Hz, 1 H, 5-H), 8.10 (s, 1 H, 2-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (320.3) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 74.82 H 5.30

b) 36 mg (0.1 mmol) **12** wurden in 3 ml Methanol und 0.5 ml 10proz. Salzsäure 30 min gekocht. Beim Abkühlen kristallisierten 20 mg (62%) **11** aus, Schmp. 247–248°C.

7-O-(Methoxymethyl)corylin (12): Ringschluß von 0.15 g (0.041 mmol) **21**, wie bei **4** beschrieben, ergab **12** in 46% Ausb.

2-(2,2-Dimethyl-2H-1-benzopyran-6-yl)-1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-3,3-dimethoxy-1-propanon (6) und 2-[3-(Dimethoxymethyl)-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuran-5-yl]-1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-3,3-dimethoxy-1-propanon (9): 1.34 g (0.004 mol) **7** wurden 24 h wie vorher beschrieben oxidiert. Säulenchromatographie des Rohproduktes [Kieselgel G (Merck), Laufmittel Benzol/Ethylacetat, 8:1] ergab 0.085 g (6%) unverändertes **7**, 0.440 g (33%) **6** und 0.240 g (18%) **9** (als Diastereomergemisch).

3-[3-(Dimethoxymethyl)-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuran-5-yl]-7-methoxy-4H-1-benzopyran-4-on (13): Ringschluß von 0.200 g (0.43 mmol) **9**, wie bei **10** beschrieben, ergab 0.050 g (25%) **13**.

3-(4-Hydroxyphenyl)-7-methoxymethoxy-4H-1-benzopyran-4-on (20): Oxidative Umlagerung und nachfolgender Ringschluß von 2.3 g (7.6 mmol) **19** ergab 0.44 g (19%) **20**.

3-[4-(1,1-Dimethyl-2-propinyloxy)phenyl]-7-methoxymethoxy-4H-1-benzopyran-4-on (21): Die Reaktion von 0.44 g (1.46 mmol) **20** mit 3-Chlor-3-methyl-1-butan¹¹⁾ wie oben beschrieben ergab 0.14 g (26%) **21**.

Die Di- bzw. Tetrahydrofuranerivate **14**, **15** und **17** wurden durch Oxidation von **2**, **3** und 3,4-Dihydro-2H-pyran mit TTN/MeOH in 52, 32 und 77% Ausb. erhalten.

Tab.: Physikalische Daten, Analysen und ¹H-NMR-Daten der neuen Verbindungen^{a)}

Nr.	Name	Schmp. oder Sdp. (°C) Umkrist. aus	Summenformel Analyse oder Molmasse [MS]	¹ H-NMR (CDCl ₃), δ-Werte (Multiplizität, Intensität, Zuordnung)
1	1-(1,1-Dimethyl-2-propinyloxy)-3,4,5-trimethoxybenzol	^{b)}	C ₁₄ H ₁₈ O ₄ Ber. 250,298 Gef. 250,297	1,65 [s, 6H, C(CH ₃) ₂], 8,59 (s, 1H, C≡CH), 3,81 (s, 9H, 3,4,5-OCCH ₃), 4,51 (s, 2H, 2,6-H)
4	5,6,7-Trimethoxy-2,2-dimethyl-2H-1-benzopyran	Sdp. 94–95/ 0,05 Torr	C ₁₄ H ₁₈ O ₄ (250,3) Ber. C 67,18 H 7,25 Gef. C 67,02 H 7,11	1,41 [s, 6H, C(CH ₃) ₂], 5,46 und 6,53 (je d, J = 10 Hz, je 1H, 3-H und 4-H), 6,20 (s, 1H, 8-H)
5	5-Acetoxy-6-acetyl-2,2-dimethyl-2H-1-benzopyran	Öl ^{b)}	C ₁₅ H ₁₆ O ₄ (260,3) Ber. C 69,21 H 6,20 Gef. C 69,15 H 6,19	1,56 [s, 6H, C(CH ₃) ₂], 2,38 und 2,48 (je s, je 3H, COCH ₃), 5,68 und 6,38 (je d, J = 10 Hz, je 1H, 3-H und 4-H), 6,72 und 7,68 (je d, J = 8,5 Hz, je 1H, 7-H und 8-H)
6	2-(2,2-Dimethyl-2H-1-benzopyran-6-yl)-1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-3,3-dimethoxy-1-propanon	Öl ^{b)}	C ₂₃ H ₂₆ O ₆ (398,4) Ber. C 69,33 H 6,58 Gef. C 69,53 H 6,61	(100 MHz): 1,38 [s, 6H, C(CH ₃) ₂], 3,26 und 3,44 [je s, je 3H, (CH ₃ O) ₂ CH], 3,79 (s, 3H, ArOCH ₃), AB-Signal (δ _A = 4,66, δ _B = 6,28, J = 10 Hz, je 1H, 2-H _A , 3-H _B), AB-Signal (δ _A = 5,58, δ _B = 6,04, J = 8 Hz, je 1H, 3'-H _A , 4'-H _B), 7,27 (d, J = 10 Hz, 1H, 6-H)
7	3-(2,2-Dimethyl-2H-1-benzopyran-6-yl)-1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-2-propen-1-on	Schmp. 119 bis 121 (Methanol)	C ₂₁ H ₂₀ O ₄ (336,4) Ber. C 74,98 H 5,99 Gef. C 75,35 H 5,93	1,46 [s, 6H, C(CH ₃) ₂], 3,42 (s, 3H, OCH ₃), AB-Signal (δ _A = 7,38, δ _B = 7,78, J = 14 Hz, je 1H, 2-H _A und 3-H _B), 14,32 (s, 1H, OH)
8	3-(2,2-Dimethyl-2H-1-benzopyran-6-yl)-1-[2-hydroxy-4-(methoxymethoxy)phenyl]-2-propen-1-on	Schmp. 126 bis 128 (Benzol/Hexan)	C ₂₂ H ₂₂ O ₄ (366,4) Ber. C 72,11 H 6,05 Gef. C 69,95 H 6,03	1,45 [s, 6H, C(CH ₃) ₂], 3,45 (s, 3H, OCH ₃), 5,15 (s, 2H, OCH ₂ O), AB-Signal (δ _A = 7,31, δ _B = 7,77, je d, J = 15 Hz, je 1H, 2-H _A , 3-H _B), 14,3 (s, 1H, OH)
9	2-[3-(Dimethoxymethyl)-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuran-5-yl]-1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-3,3-dimethoxy-1-propanon	Öl ^{b, c)}	C ₂₅ H ₃₂ O ₈ (460,5) Ber. C 65,20 H 7,00 Gef. C 65,67 H 7,15	(100 MHz): 1,44 und 1,52 [je s, je 3H, C(CH ₃) ₂], 3,24, 3,42, 3,44 und 3,46 [je s, je 3H, 3,3-(OCH ₃) ₂], 3,80 (s, 3H, ArOCH ₃), 4,42 und 4,50 [je d, J = 9 Hz, insgesamt 1H, 3'-CH(OCH ₃) ₂], AB-Signal (δ _A = 4,74, δ _B = 4,58, J = 8 Hz, je 1H, 2-H _A , 3-H _B), 7,75 und 7,77 (je d, J = 10 Hz, insgesamt 1H, 6-H*), 12,75* und 12,76* (je s, insgesamt 1H, OH)
12	3-(2,2-Dimethyl-2H-1-benzopyran-6-yl)-7-methoxymethoxy-4H-1-benzopyran-4-on	Schmp. 124 bis 125 (Methanol)	C ₂₂ H ₂₀ O ₃ (364,4) Ber. C 72,51 H 5,53 Gef. C 72,77 H 5,29	1,46 [s, 6H, C(CH ₃) ₂], 3,40 (s, 3H, OCH ₃), 5,26 (s, 2H, OCH ₂ O), 5,61 und 6,33 (je d, J = 10 Hz, je 1H, 3'-H und 4'-H), 7,92 (s, 1H, 2-H), 8,23 (d, J = 9,5 Hz, 1H, 5-H)

Tab. (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. oder Sdp. (°C) Umkryst. aus	Summenformel Analyse oder Molmasse [MS]	¹ H-NMR (CDCl ₃), δ- Werte (Multiplizität, Intensität, Zuordnung)
13	3-[3-(Dimethoxymethyl)-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuran-5-yl]-7-methoxy-4 <i>H</i> -1-benzopyran-4-on (Methanol)	Schmp. 175 bis 177	C ₂₃ H ₂₄ O ₆ (396,4) Ber. C 69,68 H 6,10 Gef. C 69,37 H 5,85	(100 MHz): 1,38 und 1,56 [je s, je 3 H, C(CH ₃) ₂], 3,44 und 3,49 [je s, je 3 H, CH(OCH ₃) ₂], 3,56 (d, überdeckt, 1 H, 3'-H), 3,92 (s, ArOCH ₃), 4,55 [d, <i>J</i> = 9 Hz, 1 H, CH(OCH ₃) ₂], 7,90 (s, 1 H, 2-H), 8,22 (d, <i>J</i> = 9 Hz, 1 H, 5-H) 1,38 und 1,58 [je s, je 3 H, C(CH ₃) ₂], 3,42 und 3,45 ^e [je s, je 3 H, CH(OCH ₃) ₂], 3,47 (s, 1 H, 3-H), 4,51 [d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, CH(OCH ₃) ₂], 9,82 (s, 1 H, CHO) 1,36 und 1,56 [je s, je 3 H, C(CH ₃) ₂], 3,41 und 3,44 [je s, je 3 H, CH(OCH ₃) ₂], 3,82 (s, 6 H, 5,6-OCH ₃), 3,38 (d, 1 H, 3-H), 4,48 [d, <i>J</i> = 8,5 Hz, 1 H, CH(OCH ₃) ₂] 1,9 (mc, 3,4-CH ₂), 3,45 [s, 6 H, CH(OCH ₃) ₂], 3,86 (mc, 3 H, 2-H, 5-CH ₂), 4,22 [d, <i>J</i> = 5,5 Hz, 1 H, CH(OCH ₃) ₂]
14	3-(Dimethoxymethyl)-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-5-benzofurancarbaldehyd Ö ^{b)}	Ö ^{b)}	C ₁₄ H ₁₈ O ₄ Ber. 250,120 Gef. 250,118	
15	3-(Dimethoxymethyl)-5,6-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuran Ö ^{b)}	Ö ^{b)}	C ₁₅ H ₂₂ O ₅ Ber. 282,146 Gef. 282,147	
17	2-(Dimethoxymethyl)tetrahydrofuran 24 Torr	Sdp 67 – 68/ 24 Torr	C ₈ H ₁₄ O ₃ Ber. 158,120 Gef. 158,122	1,9 (mc, 3,4-CH ₂), 3,45 [s, 6 H, CH(OCH ₃) ₂], 3,86 (mc, 3 H, 2-H, 5-CH ₂), 4,22 [d, <i>J</i> = 5,5 Hz, 1 H, CH(OCH ₃) ₂]
19	1-[2-Hydroxy-4-(methoxymethoxy)phenyl]-3-(4-hydroxyphenyl)-2-propen-1-on (Methanol)	Schmp. 157 bis 158 (Methanol)	C ₁₇ H ₁₆ O ₅ (300,3) Ber. C 67,99 H 5,37 Gef. C 67,96 H 5,03	¹ 3,25 (s, 3 H, OCH ₃), 5,11 (s, 2 H, OCH ₂ O), 4,40 – 4,60 (m, 2 H, 3',5'-H), 4,68 (d, <i>J</i> = 8,5 Hz, 2 H, 3',5'-H), 7,62 (d, <i>J</i> = 8,5 Hz, 2 H, 2'',6'-H), 7,6 (mc, 2 H, 2,3-H), 8,08 (d, <i>J</i> = 9,5 Hz, 1 H, 6'-H) (100 MHz in CDCl ₃ + [D ₆]DMSO), 3,52 (s, 3 H, OCH ₃), 5,30 (s, 2 H, OCH ₂ O), 6,90 (d, <i>J</i> = 9 Hz, 2 H, 3',5'-H), 7,38 (d, <i>J</i> = 9 Hz, 2 H, 2',6'-H), 7,96 (s, 1 H, 2-H), 8,16 (d, <i>J</i> = 10 Hz, 1 H, 5-H)
20	3-(4-Hydroxyphenyl)-7-methoxymethoxy-4 <i>H</i> -1-benzopyran-4-on (Methanol)	Schmp. 206 bis 207 (Methanol)	C ₁₇ H ₁₄ O ₅ (298,3) Ber. C 68,45 H 4,73 Gef. C 68,21 H 4,63	1,65 [s, 6 H, C(CH ₃) ₂], 2,57 (s, 1 H, ≡CH), 3,48 (s, 3 H, OCH ₃), 5,24 (s, 2 H, OCH ₂ O), 7,88 (s, 1 H, 2-H), 8,15 (d, <i>J</i> = 10 Hz, 1 H, 5-H)
21	3-[4-(1,1-Dimethyl-2-propionyloxy)phenyl]-7-methoxymethoxy-4 <i>H</i> -1-benzopyran-4-on (Methanol)	Schmp. 112 bis 114 (Methanol)	C ₂₂ H ₂₀ O ₅ (364,4) Ber. C 72,51 H 5,53 Gef. C 72,74 H 5,50	

^{a)} Nur die für die Strukturzuordnung wichtigen Signale sind angegeben. – ^{b)} Nicht destillierbar. – ^{c)} Als Diastereomengemisch. Nur die mit * bezeichneten NMR-Signale erscheinen getrennt. – ^{d)} Verdeckt das 3'-H-Signal. – ^{e)} Verdeckt das 3-H-Signal. – ^{f)} In [D₆]DMSO.

3-(Dimethoxymethyl)-4,5,6-trimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuran (**16**) und 3,4,5,6,7-Pentamethoxy-2,2-dimethyl-3,4-dihydro-2*H*-benzopyran (**18**): Die Oxidation von **4** mit TTN/MeOH ergab nach chromatographischer Reinigung in 48% Ausb. ein öliges Gemisch, das entweder durch analytische Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie oder in GC-MS-Arbeitsweise an einer Kapillarsäule [25 m, Stationärphase SE 54, Elutionsmittel: Dioxan] in zwei Konstitutionsisomere (**16** und **18**) aufgetrennt werden konnte. Molmasse (für das Gemisch) 312.160, berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$ 312.157.

$^1\text{H-NMR}$ (bei 100 MHz in C_6D_6 aus dem Gemisch): $\delta = 1.40, 1.46, 1.48$ und 1.83 [je s, insgesamt 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], $3.12, 3.17, 3.22, 3.24$ und 3.41 [je s, insgesamt 10H (1H für überdeckte Signale), 3,4-OMe, ArOMe], $3.73, 3.75, 3.89$ und 3.95 [je s, insgesamt 6H, $\text{Ar}(\text{OMe})_2$], 4.48 (d, $J = 3.5$ Hz) und 4.63 (d, $J = 4.0$ Hz, insgesamt 1.1 H, $>\text{CH}$), 6.22 und 6.27 (je s, insgesamt 1 H, Aromaten-H).

Literatur

- ¹⁾ XI. Mitteil. der Reihe Oxidative Umlagerung von Chalconen mit Thallium(III)-nitrat; X. Mitteil.: S. Antus, L. Farkas und Á. Gottsegen, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., im Druck.
- ²⁾ S. Antus, L. Farkas, Á. Gottsegen, Zs. Kardos-Balogh und M. Nógrádi, Chem. Ber. **109**, 3811 (1976).
- ³⁾ S. Antus, F. Boross und M. Nógrádi, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 107.
- ⁴⁾ Erste Synthese: A. C. Jain und J. Singh, Indian J. Chem. **13**, 789 (1975).
- ⁵⁾ R. J. Bertsch und R. K. Oulette, J. Org. Chem. **18**, 2755 (1974).
- ⁶⁾ K. Kyogoku, K. Hatayama, S. Yokomori, T. Seki und I. Tanake, Agric. Biol. Chem. **39**, 667 (1975).
- ⁷⁾ J. Hlubucek, E. Ritchie und W. C. Taylor, Aust. J. Chem. **24**, 2347 (1971).
- ⁸⁾ A. C. Jain, G. K. Gupta und P. R. Rao, Indian J. Chem. **12**, 659 (1974).
- ⁹⁾ I. Iwai und I. Ide, Chem. Pharm. Bull. **10**, 926 (1962); **11**, 1042 (1963).
- ¹⁰⁾ E. Chapman, A. G. Perkin und R. Robinson, J. Chem. Soc. **129**, 3015 (1927).
- ¹¹⁾ G. F. Hennion und A. P. Boisselle, J. Org. Chem. **26**, 725 (1961).
- ¹²⁾ W. H. Bandaranayake, L. Crombie und D. A. Whiting, J. Chem. Soc. C **1971**, 811.
- ¹³⁾ S. Antus, L. Farkas, Zs. Kardos-Balogh und M. Nógrádi, Chem. Ber. **108**, 3883 (1975).
- ¹⁴⁾ Y. Tahara, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2460 (1891).
- ¹⁵⁾ A. Bellini und P. Venturella, Ann. Chim. (Rome) **48**, 111 (1958).