

4. Synthese und Photocyclisierung makrocyclischer Stilbenderivate

4.1 Synthese der substituierten Benzaldehyde

4.1.1 Synthese der Bisbenzaldehyde **138a** und **138c**.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

3.66 g (30.0 mmol) 3-Hydroxybenzaldehyd (**137**) und 7.86 g (30.0 mmol) Triphenylphosphin werden in 80 ml abs. THF gelöst. 10 mmol Diol **136** und 4.2 g (3.8 ml, 24 mmol) Diethylazodicarboxylat (DEAD) fügt man in dieser Reihenfolge zu und läßt das resultierende Gemisch 5 h bei RT rühren. Nach Einengen der Reaktionsmischung im Vakuum wird der Rückstand in Diethylether aufgenommen und dreimal mit je 50 ml 15%iger Natronlauge gewaschen. Die organische Phase trocknet man durch adsorptive Filtration und destilliert das Lösemittel im Vakuum ab.

4.1.1.1 3,3-[1,3-Propanediylbis(oxy)]bisbenzaldehyd (**138a**)^[105]

0.76 g (10 mmol) des Diols **136a** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (s.o.) umgesetzt, das Rohprodukt durch Flash Chromatographie über Kieselgel aufgetrennt (DC: Kieselgel, Petrolether/Diethylether (1:1), $R_f = 0.80, 0.37, 0.03$). Die Fraktion mit $R_f = 0.37$ trocknet man im Hochvakuum: 2.42 g (85%) **138a**, farblose Kristalle, Schmp. 56-58°C.

4.1.1.2 3,3-[1,12-Dodecanediylbis(oxy)]bisbenzaldehyd (**138c**)

2.02 g (10 mmol) des Diols **136c** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (s.o.) umgesetzt, das Rohprodukt durch Flash Chromatographie über Kieselgel aufgetrennt (DC: Kieselgel, Petrolether/Diethylether (2:1), $R_f = 0.69, 0.35, 0.18, 0.01$). Die Fraktion mit $R_f =$

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3085 cm⁻¹ (w), 2943 (m), 2925 (m), 2852 (m), 1680 (s), 1600 (m), 1448 (w), 1395 (m), 1261 (s), 1168 (m), 1144 (m), 1041 (m), 791 (w), 761 (m).

UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 204 nm (4.36, sh), 221 (4.67), 252 (4.30), 311 (3.82).

¹H-NMR (CDCl₃, 500.1 MHz): δ = 1.30-1.36 (m, 12H), 1.46 ("t", "J" = 7.7 Hz, 4H), 1.80 (m, 4H), 4.01 (t, J = 6.5 Hz, 4H, O-CH₂), 7.17 (m, 2H), 7.38 ("d", "J" = 2.2 Hz), 7.42-7.44 (m, 4H), 9.97 (s, 2H, -CHO).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125.8 MHz): δ = 25.99, 29.12, 29.34, 29.54, 68.28 (alle t, teilweise überlappt), 112.72 (d), 121.95 (d), 123.30 (d), 129.98 (d), 137.76 (s), 159.71 (s), 192.21 (d).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 411 (17) [M⁺+1], 410 (56) [M⁺], 123 (31), 122 (33), 121 (28), 98 (40), 95 (33), 83 (49), 81 (29), 69 (78), 55 (100), 43 (33), 41 (50).

C₂₆H₃₄O₄ (410.56): berechnet C 76.06, H 8.35,
gefunden C 76.12, H 8.35.

4.2 Synthese der Stilbenderivate

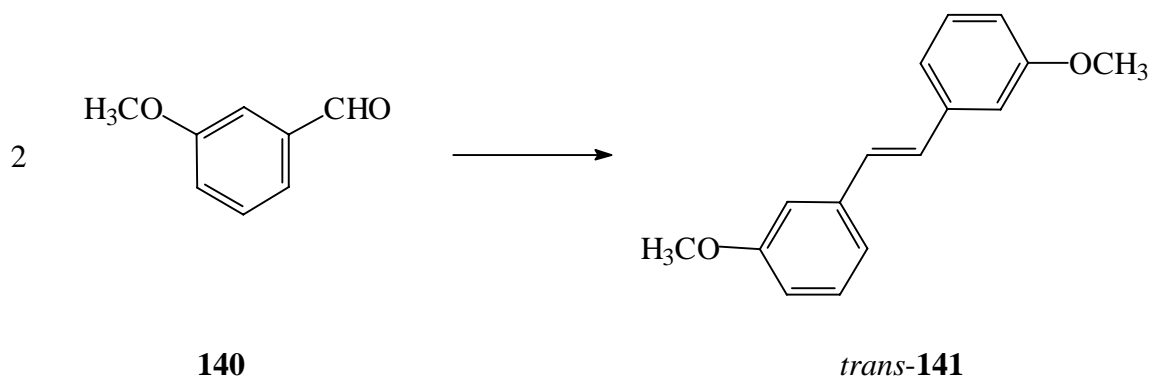
4.2.1 Synthese von Stilbenen via McMurry Reaktion:

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer gerührten Suspension aus 6.0 g (92 mmol) Zink in 50 ml abs. THF werden 4.3 ml (7.4 g, 39 mmol) TiCl₄ bei -10°C langsam zugegeben. Dazu tropft man bei Rückflußtemperatur innerhalb von 5 h eine Lösung aus 7 mmol Bisbenzaldehyd **138** (beziehungsweise 14 mmol **140**) in 250 ml abs. THF. Das Reaktionsgemisch wird mit 200 ml wäßriger (10%) NaHCO₃-

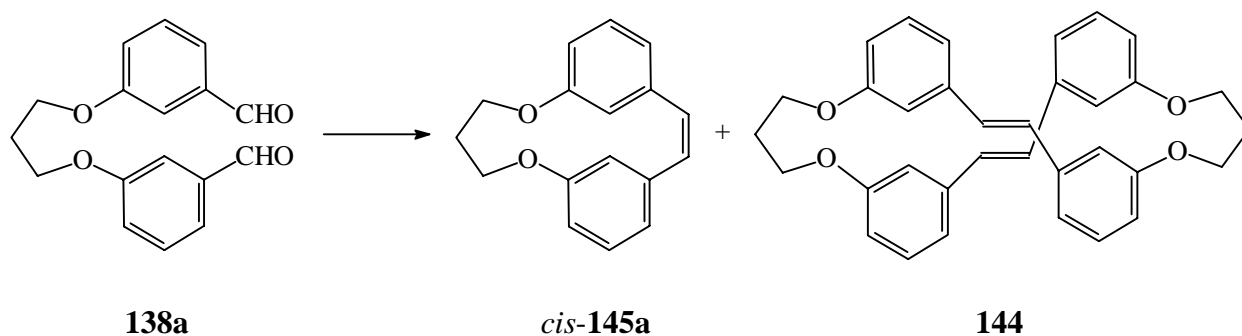
Lösung hydrolysiert und drei bis fünf mal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase trocknet man durch adsorptive Filtration über Kieselgel und destilliert das Lösemittel ab.

4.2.1.1 *trans*-3,3'-Dimethoxystilben (**141**)



1.91 g (14 mmol) des Benzaldehyds **140** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (s. S. 211) umgesetzt. Das Rohprodukt wird durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt: 1.48 g (88%) **141**, farblose Kristalle mit Schmp. 96-97°C (ref.^[2c] 101-102°C).

4.2.1.2 McMurry Reaktion mit **138a**



2.0 g (7.0 mmol) des Dioxapentandiyl-verknüpften Benzaldehyds **138a** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (s. S. 211) umgesetzt und das erhaltene Rohprodukt durch Flash Chromatographie über Kieselgel aufgetrennt (Kieselgel, Petrolether/Diethylether (5:1)).

Erste Fraktion ($R_f = 0.41$): Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man 1.2 g (65%) *cis*-1,4(1,3)-Dibenzena-5,9-dioxacyclononaphane-2-en (*cis*-**145a**), farblose Kristalle, Schmp. 52-54°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3431\text{cm}^{-1}$ (w), 3057 (w), 2974 (m), 2928 (w), 2876 (w), 1597 (s), 1576 (m), 1474 (s), 1438 (m), 1245 (m), 1226 (w), 1212 (m), 1150 (w), 1131 (w), 1019 (m), 910 (w), 892 (w), 807 (s), 692 (m).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 209 nm (4.43), 235 (4.25, sh), 293 (3.95, br).

¹H-NMR (CDCl₃, 500.1 MHz): $\delta = 1.98$ (quint, $J = 6.3$ Hz, 2H, 7-H), 3.98 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H, 6-H/8-H), 6.63 (s, 2H, 2-H/3-H), 6.83 (ddd, $J = 8.2, 2.5, 1.0$ Hz, 2H), 6.90 ("dt", " J " = 7.5, 1.3 Hz, 2H), 7.18 (dd, $J = 2.5, 1.6$ Hz, 2H, 2'-H/2''-H), 7.26 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, 5'-H/5''-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125.8 MHz): $\delta = 30.25$ (t), 67.49 (t), 119.14, 119.45, 123.60, 130.11, 130.27 (alle d), 137.81 (s), 157.44 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 253 (19) [$M^+ + 1$], 252 (100) [M^+], 210 (46), 194 (55), 16 (22), 165 (62), 93 (25), 91 (81), 71 (20), 55 (53).

C₁₇H₁₆O₂ (252.31):	berechnet	C 80.93 H 6.39,
	gefunden	C 81.06 H 6.44.

Zweite Fraktion: Im Verlauf der Extraktion wird ein farbloser Feststoff erhaltenen, der durch Umkristallisieren aus Essigsäureethylester gereinigt und als *trans,trans*-1,4,10,13(1,3)-Tetrabenzena-5,9,14,18-tetraoxacyclooctadecaphane-2,11-dien (**144**) identifiziert wird: 35 mg (2%) farblose Kristalle mit Schmp. 203-205°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2963 cm^{-1} (w), 2913 (w), 1593 (s), 1489 (m), 1459 (m), 1443 (m), 1411 (w), 1320 (w), 1295 (w), 1249 (s), 1170 (s), 1162 (s), 1054 (w), 1020 (m), 994 (w), 958 (m), 845 (w), 790 (m), 691 (m).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 202 nm (4.64), 286 (4.10, br), 305 (4.09, sh), 315 (4.04, sh).

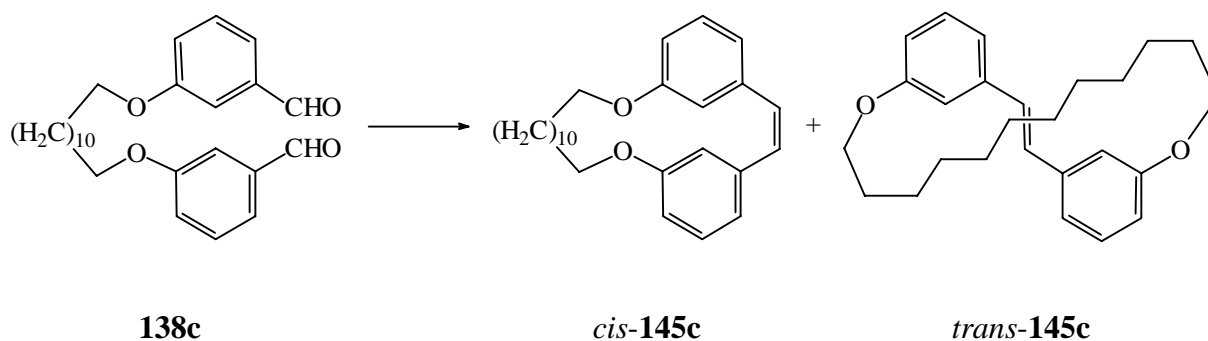
¹H-NMR (CDCl₃, 500.1 MHz): δ = 2.28 (quint, J = 6.2 Hz, 4H, 7-H/16-H), 4.27 (t, J = 6.3 Hz, 8H, 6-H/8-H/15-H/17-H), 6.84 (ddd, J = 8.2, 2.5, 0.9 Hz, 4H), 7.07 (s, 4H, 2-H/3-H/11-H/12-H), 7.10 ("ddd", " J " = 7.7, 1.4, 0.9 Hz, 4H), 7.16 ("dd", " J " = 2.3, 1.6 Hz, 4H), 7.26 (t, J = 7.9 Hz, 4H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125.8 MHz): δ = 29.04 (t), 65.17 (t), 112.85 (d), 114.63 (d), 119.49 (d), 129.03 (d), 129.74 (d), 138.80 (s), 159.18 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 505 (38) [$M^+ + 1$], 504 (100) [M^+], 252 (10), 165 (17), 147 (10).

C₃₄H₃₂O₄ (504.61):	berechnet	C 80.93 H 6.39,
	gefunden	C 80.89 H 6.39.

4.2.1.3 McMurry Reaktion mit **138c**



2.87 g (7.00 mmol) des Dioxatetradecandiyl-verknüpften Benzaldehyds **138c** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (s. S. 211) umgesetzt und das erhaltene Rohprodukt durch Flash Chromatographie über Kieselgel aufgetrennt (DC: Kieselgel, Petrolether/Diethylether (9:1),

Erste Fraktion ($R_f = 0.62$): 79.7 mg (3%) *cis*-1,4(1,3)-Dibenzena-5,18-dioxacyclooctadecaphan-2-en (*cis*-**145c**), leicht verunreinigt durch das *trans*-Isomer *trans*-**145c**, identifiziert durch NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500.1 MHz): $\delta = 1.25\text{-}1.42$ (m, 16H), 1.68 ("t", " J " = 6.7 Hz, 4H), 3.73 (t, " J " = 6.5, 4H, 6-H,17-H), 6.58 (s, 2H, 2-H/3-H), 6.75 (ddd, " J " = 8.3, 2.6, 1.0 Hz, 2H), 6.79 (dd, " J " = 2.5, 1.5 Hz, 2H, 2'-H/2''-H), 6.81 (ddd, " J " = 7.3, 2.6, 1.0 Hz, 2H), 7.16 ("t", " J " = 7.9 Hz, 2H, 5'-H/5''-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125.8 MHz): $\delta = 24.87, 26.89, 27.26, 27.57, 28.41, 67.32$ (all t), 113.52, 114.61, 121.73, 129.26, 130.39 (alle d), 138.53 (s, C-3'/C-3''), 158.95 (s, C-1'/C-1'').

Zweite Fraktion ($R_f = 0.54$): 1.62 g (61%) *trans*-1,4(1,3)-Dibenzena-5,18-dioxacyclooctadecaphan-2-en (*trans*-**145c**), farblose Kristalle, Schmp. 84-86.5°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2925$ cm⁻¹ (s), 2852 (m), 1603 (w), 1592 (m), 1584 (m), 1492 (w), 1446 (w), 1286 (w), 1252 (w), 1242 (m), 1162 (s), 964 (w), 694 (w).

UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 203 nm (4.34), 213 (4.33), 220 (4.33), 305 (4.29, br), 319 (4.27), 333 (4.12, sh).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500.1 MHz): $\delta = 1.39$ ("s", br, 8H), 1.48 ("d", " J " = 3.4 Hz, 8H), 1.83 ("t", " J " = 7.1 Hz, 4H), 4.13 (t, " J " = 7.3 Hz, 4H, 6-H/17-H), 6.82 (ddd, " J " = 8.2, 2.5, 0.9 Hz, 2H), 7.04, ("t", " J " = 1.9 Hz, 2H, 2'-H/2''-H), 7.06 (s, 2H, 2-H/3-H), 7.11 ("dt", " J " = 7.6, 1.2 Hz, 2H), 7.26 ("t", " J " = 7.9 Hz, 2H, 5'-H/5''-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125.8 MHz): $\delta = 25.80, 27.64, 28.83, 29.62, 29.80, 68.41$ (alle t), 111.74, 116.30, 118.87, 128.73, 129.87 (alle d), 138.37 (s), 159.13 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 379 (29) [$M^+ + 1$], 378 (100) [M^+], 212 (40), 211 (16), 195 (12), 183 (11), 165 (14), 69 (10), 55 (22).

C₂₆H₃₄O₂ (378.56): berechnet C 82.49 H 9.05,
gefunden C 82.25 H 9.03.

4.3 Zuordnung der Alkene

4.3.1 *trans*-**24b** aus Stilben *trans*-**138b** mit AD-mix- β

Zu einer Lösung aus 1.4 g AD-mix- β und 95 mg Methansulfonamid in 5 ml Wasser und 5 ml *tert*-Butanol werden bei 0°C 0.19 g (0.65 mmol) *trans*-**138b** gegeben und die Mischung erst 8 h intensiv bei 0°C, dann 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur resultierenden Suspension gibt man 1,5 g festes Natriumsulfit, rührt weitere 45 Minuten und extrahiert die wäßrige Phase viermal mit je 20 ml Dichlormethan. Die vereinigte organische Phase wird mit 20 ml 2M Kalilauge gewaschen, adsorptiv durch Filtration durch Kieselgel getrocknet und das Lösemittel abgedampft. Reinigung durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 1:1) ergibt 158 mg (75%) *trans*-**24b** mit einem Enantiomerenverhältnis von 88.7:11.3 (determiniert mittels HPLC; $[\alpha]_D^{25} = +21.703^\circ$ (c = 6.4, CH₂Cl₂)).

4.4 Photocyclisierung

4.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Photocyclisierung:

Durch eine Lösung aus 1 mmol Stilben **145** und 1.3 mmol Iod in 90 ml Toluol leitet man 30 Minuten Argon, gibt dann 10 ml Propylenoxid zu und schaltet die Belichtungsapparatur (Philips HPK 125) ein. Der Ablauf der Reaktion wird per NMR verfolgt und Iod wird alle zwei Stunden in 0.25 mmol Portionen zugegeben bis kein Stilbenderivat im Roh-NMR mehr erkannt wird. Das Lösungsmittel aus dem Reaktionsgemisch destilliert man ab.

4.4.1.1 Photocyclisierung von **141**

0.24 g (1.0 mmol) des Dimethoxystilbens **141** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (s.o.) 8 h umgesetzt. Das Rohprodukt (quantitative Umsetzung) wird durch ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert. Durch Flash Chromatographie (Kieselgel, Petrolether/MTBE (5:1)) kann man die Fraktionen derart anreichern, daß die Identifikation der einzelnen Isomere durch NMR-Spektroskopie möglich ist: **151** (16%), **152** (55%), **153** (29%).

4,5-Dimethoxyphenanthren (**151**):

Das ¹H-NMR Spektrum ist im Einklang mit bereits veröffentlichten Daten^[129].

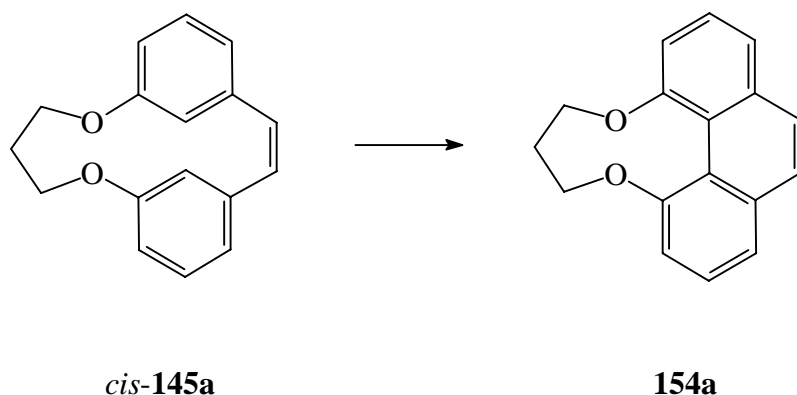
2,5-Dimethoxyphenanthren (**152**)^[115a]

¹H-NMR (CDCl₃, 500.1 MHz): δ = 3.91 (s, 3H), 4.05 (s, 3H), 7.07 (dd, *J* = 7.4, 1.6 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H, 1-H), 7.25 (dd, *J* = 9.3, 2.9 Hz, 1H, 3-H), 7.43 ("t", "*J*" = 7.7 Hz, 1H, 7-H), 7.46 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 7.63 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.66 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 9.57 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H, 4-H).

2,7-Dimethoxyphenanthren (**153**)

Das ¹H-NMR Spektrum ist im Einklang mit bereits veröffentlichten Daten^[115a, 130].

4.4.1.2 Photocyclisierung von *cis*-**145a**



0.25 g (1.0 mmol) des Dioxapentandiyl-verbrückten Stilbenderivats *cis*-**145a** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (S. 217) 4 h umgesetzt und das Rohprodukt durch Flash Chromatographie über Kieselgel gereinigt (DC: Kieselgel, Petrolether/Diethylether (5:1), $R_f = 0.25$). Die Fraktion mit $R_f = 0.25$ trocknet man im Vakuum: 228 mg (91%) 2,6-Dioxa-1(4,5)-phenanthrenacyclohexaphan (**154a**), farblose Kristalle mit Schmp. 112-114°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2948 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2885 (w), 1565 (w), 1517 (m), 1442 (s), 1428 (w), 1319 (s), 1260 (s), 1246 (s), 1217 (w), 1054 (s), 1033 (m), 827 (s), 720 (w).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 218 nm (4.60), 258 (4.62), 286 (4.52), 316 (4.11), 340 (2.95, sh, br).

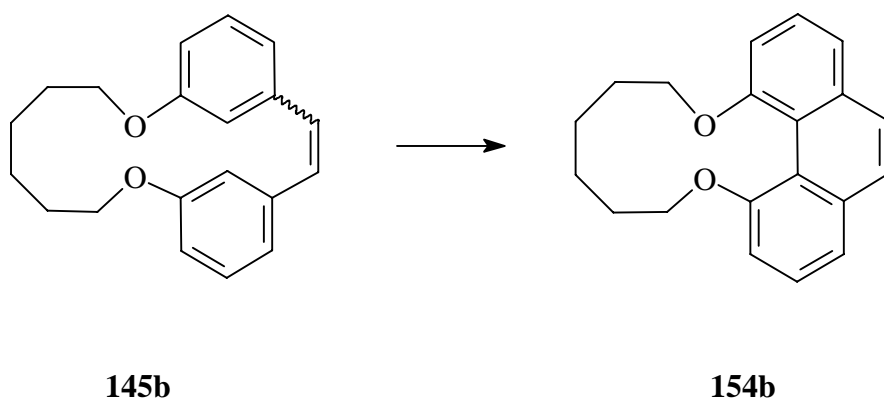
¹H-NMR (CDCl₃, 500.1 MHz): $\delta = 2.38$ (quint, $J = 5.9$ Hz, 4H, 2-H), 4.68 (t, $J = 5.9$ Hz, 4H, 3-H/5-H), 7.20-7.24 ("dd", " J " = 8.9, 5.5 Hz, 4H), 7.44-7.50 (m, 2H), 7.51 (s, 2H, 9'-H/10'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125.8 MHz): $\delta = 30.17$ (t, C-4), 69.48 (t, C-3/C-5), 115.34 (d), 121.40 (d), 122.28 (s), 126.56 (d), 126.63 (d), 134.76 (s), 158.82 (s, C-4'/C-5').

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 251 (17) [M⁺+1], 250 (100) [M⁺], 222 (37), 221 (12), 209 (10).

C₁₇H₁₄O₂ (250.30):	berechnet	C 81.58 H 5.64,
	gefunden	C 81.33 H 5.65.

4.4.1.3 Photocyclisierung von **145b**



0.29 g (1.0 mmol) des Dioxaoctandiyl-verbrückten Stilbenderivats **145b** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (s. S. 217) 6 h umgesetzt und das Rohprodukt durch Flash Chromatographie über Kieselgel aufgetrennt (DC: Kieselgel, Petrolether/Diethylether (5:1), $R_f = 0.51, 0.31, 0.22$). Die Fraktion mit $R_f = 0.51$ trocknet man im Vakuum: 240 mg (82%) 2,9-Dioxa-1(4,5)-phenanthrenacyclononaphan (**154b**), farblose Kristalle mit Schmp. 136-138°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2926 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2877 (w), 1563 (w), 1519 (m), 1441 (s), 1326 (s), 1252 (s), 1103 (w), 1066 (m), 1048 (s), 1031 (m), 818 (s), 761 (w), 716 (m).

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 202 nm (4.27, sh), 218 (4.52), 254 (4.55), 292 (4.48), 320 (3.95, sh), 350 (2.93).

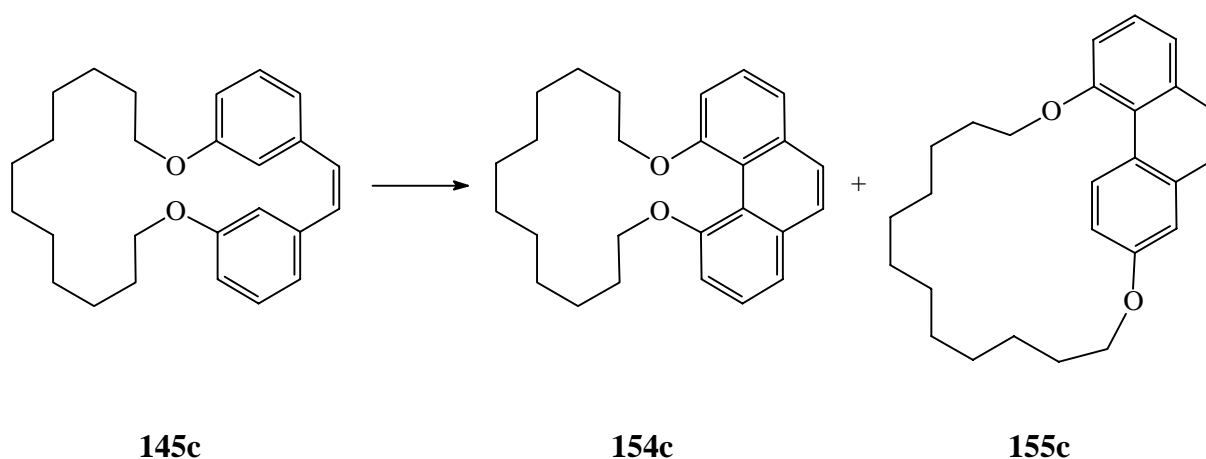
¹H-NMR (CDCl₃, 500.1 MHz): $\delta = 1.82$ (m, 4H, 5-H/6-H), 1.94 (m, 4H, 4-H/7-H), 4.24 (t, $J = 5.2$ Hz, 4H, 3-H/8-H), 7.06 (dd, $J = 7.9, 1.1$ Hz, 2H), 7.40 (dd, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 2H), 7.49

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125.8 MHz): $\delta = 24.52$ (t, C-5/C-6), 27.58 (t, C-4/C-7), 66.92 (t, C-3/C-8), 107.48 (d), 118.95 (d), 119.18 (s), 126.54 (d), 126.81 (d), 134.70 (s), 156.72 (s, C-4'/C-5').

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 293 (15) [M^++1], 292 (79) [M^+], 211 (15), 210 (100), 182 (20), 152 (12), 55 (24).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (292.38):	berechnet	C 82.16 H 6.89,
	gefunden	C 82.16 H 6.90.

4.4.1.4 Photocyclisierung von **145c**



0.38 g (1.0 mmol) des Dioxatetradecandiyloxy-verbrückten Stilbenderivats **145c** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (s. S. 217) 6 h umgesetzt und das Rohprodukt durch Flash Chromatographie über Kieselgel aufgetrennt (DC: Kieselgel, Petrolether/Diethylether (9:1), $R_f = 0.61, 0.51, 0.41, 0.29$).

Erste Fraktion ($R_f = 0.61$): 49 mg (13%) 2,15-Dioxa-1(4,5)-phenanthrenacyclopentadecaphan (**154c**), leicht verunreinigt mit einer kleinen Menge des Isomers **155c**, identifiziert durch seine NMR-Daten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500.1 MHz): $\delta = 1.39$ ("s", br, 8H), 1.48 ("d", "J" = 3.4 Hz, 8H), 1.83

7.41 (dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 2H), 7.49 ("t", " J " = 7.8 Hz, 2H, 2'-H/7'-H), 7.57 (s, 2H, 9'-H/10'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125.8 MHz): $\delta = 23.54, 25.50, 26.15, 26.80, 28.59, 69.11$ (alle t), 109.53 (d), 119.30 (d), 119.44 (s), 126.60 (d), 126.74 (d), 134.52 (s), 157.59 (s).

Zweite Fraktion ($R_f = 0.51$): 282 mg (75%) 2,15-Dioxa-1(2,5)-phenanthrenacyclopentadecaphan (**155c**), farblose Kristalle mit Schmp. 118-120°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2927$ cm^{-1} (s), 2854 (m), 1614 (m), 1566 (w), 1526 (m), 1453 (m), 1327 (w), 1297 (w), 1266 (s), 1230 (s), 1154 (m), 1142 (m), 1071 (m), 1043 (w), 871 (w), 825 (m).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 204 nm (4.38), 263 (4.72), 281 (4.29), 295 (4.06, sh), 305 (3.82, sh), 329 (3.00), 344 (3.23), 362 (3.26).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500.1 MHz): $\delta = 1.32$ (m, 6H), 1.41 (m, 4H), 1.44-1.51 (m, 4H), 1.71 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 2.00 (m, 2H), 4.26 (t, $J = 5.1$ Hz, 2H), 4.32 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.10 (dd, $J = 7.1, 1.9$ Hz, 1H), 7.28 (dd, $J = 9.4, 3.3$ Hz, 1H, 3'-H), 7.33 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H, 1'-H), 7.43-7.48 (m, 2H), 7.62 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 9.74 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H, 4'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125.8 MHz): $\delta = 24.62, 26.20, 26.98, 27.39, 28.35, 28.59, 29.00, 29.14, 29.77, 68.03, 69.48$ (alle t, teilweise überlappt), 108.97 (d), 113.21 (d), 114.21 (d), 120.98 (s), 121.23 (d), 124.56 (s), 125.58 (d), 127.25 (d), 127.71 (d), 130.39 (d), 133.58 (s), 134.59 (s), 156.11 (s), 157.76 (s).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 377 (28) [$\text{M}^+ + 1$], 376 (100) [M^+], 306 (10), 277 (11), 211 (17), 210 (97), 182 (10), 181 (15), 55 (12), 41 (10).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (376.54): berechnet C 82.94 H 8.57,

