

Ferdinand Bohlmann, Ulrich Niedballa und Jürgen Schulz

## Über einige Thymolderivate aus *Gaillardia*- und *Helenium*-Arten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 22. August 1968)

Die Wurzeln von *Gaillardia*- und *Helenium*-Arten enthalten in relativ großer Menge viele schwer trennbare Ester, die durch ihre Spektren und Abbaureaktionen als mehr oder weniger stark abgewandelte Derivate des Thymols (1, 2, 7, 8, 11, 12, 14, 15, 16, 17) erkannt wurden.

Bei der Untersuchung der Extrakte aus den Wurzeln verschiedener *Gaillardia*- und *Helenium*-Arten, die alle polare Derivate des Tridecapentains enthalten<sup>1)</sup>, fällt der relativ hohe Ölgehalt der unpolaren Fraktionen auf. Eine orientierende Untersuchung dieser Anteile zeigt, daß es sich um recht komplexe Estergemische handelt. Die aus *Gaillardia aristata* erhaltenen Fraktionen lassen sich durch fraktionierte Destillation in zwei Hauptanteile auftrennen, die durch Dünnschichtchromatographie weiter zerlegbar sind. Die höhersiedenden Anteile bestehen hauptsächlich aus einem nicht weiter trennbaren Gemisch zweier Ester, deren Summenformeln massenspektroskopisch zu  $C_{18}H_{24}O_5$  und  $C_{19}H_{26}O_5$  ermittelt wurden. Die alkalische Verseifung liefert an definierten Produkten nur Isobuttersäure neben (+)-2-Methylbuttersäure, während die carboxylgruppenfreien Anteile keine einheitliche Substanz ergeben. Das NMR-Spektrum läßt erkennen, daß es sich um ein 1.2.4-trisubstituiertes Benzolderivat handeln muß [d  $\tau$  3.08 (1) ( $J = 1.5$  Hz), dd 2.86 (1) ( $J = 8$  und 1.5) und d 2.62 (1) ( $J = 8$ )], das offensichtlich in beiden Verbindungen identisch ist. Bei beiden Substanzen muß es sich weiterhin um Phenolisobutyrate handeln [d  $\tau$  8.68 (6) ( $J = 7$  Hz) und qq 7.22 (1) ( $J = 7$  und 7)], so daß sich die Verbindungen nur durch den zweiten Esterrest unterscheiden dürften, bei dem es sich um einen Benzylester handeln könnte, da im NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\tau$  4.99 (2) zu erkennen ist. Außerdem findet man für die Esterreste folgende Signale:  $(CH_3)_2CHCO_2-$  d  $\tau$  8.85 (6) ( $J = 7$  Hz) und qq 7.53 (1) ( $J = 7$  und 7) sowie für  $CH_3CH_2CH(CH_3)CO_2-$  t 9.12 (3), m 8.5 (2), tq 7.56 (1) und d 8.87 (3).

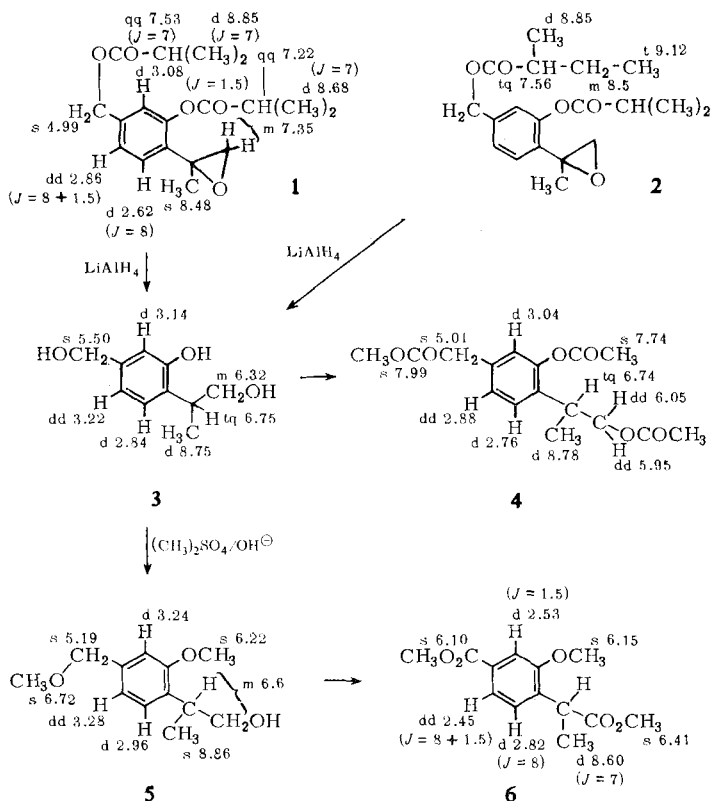
Ein Methylsingulett bei  $\tau$  8.48 (3) sowie ein Multiplett bei  $\tau$  7.35 (2) ist in den Spektren beider Substanzen vorhanden.

Da die alkalische Verseifung nicht definiert einen Grundkörper ergibt, haben wir die Ester vorsichtig mit Lithiumalanat reduziert. Auf diese Weise erhält man eine sehr polare Substanz, die mit Acetanhydrid ein Triacetat und mit Dimethylsulfat einen Diäther ergibt. Der Diäther liefert mit Kaliumpermanganat nach Methylierung mit Diazomethan einen Diester. Die Strukturen dieser Abbauprodukte ergeben sich aus

<sup>1)</sup> F. Bohlmann, K.-M. Rode und C. Zdero, Chem. Ber. 100, 537 (1967).

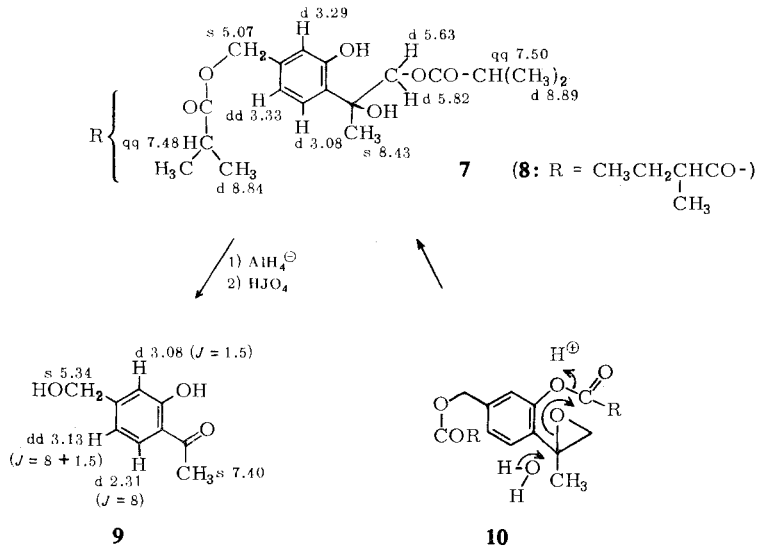
dem NMR- und Massenspektrum. Das Triacetat besitzt die Summenformel  $C_{16}H_{20}O_6$  und ist nach dem NMR-Spektrum nach wie vor ein 1.2.4-trisubstituiertes Benzolderivat [d  $\tau$  3.04 (1) ( $J = 1.5$  Hz), dd 2.88 (1) ( $J = 8$  und 1.5) und d 2.76 (1) ( $J = 8$ )]. Weiterhin erkennt man ein  $ABCX_3$ -System [dd  $\tau$  5.95 (1) und dd 6.05 (1) ( $J = 15$  und 7) sowie tq 6.74 (1) ( $J = 7$  und 7) und d 8.78 (3) ( $J = 7$ )], das der Gruppierung  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OAc}$  zugeordnet werden muß. NMR- und Massenspektrum des Diesters sind am besten vereinbar mit der Struktur 6, so daß den beiden Naturstoffen die Strukturen 1 und 2 zukommen müssen.

Die Stellung der Substituenten ist am besten aus dem Vergleich der Signale für die aromatischen Protonen in dem NMR-Spektrum von 5 und 6 zu erkennen. Durch die Überführung der Benzyläthergruppierung in eine Methoxycarbonylgruppe werden erwartungsgemäß die Signale der *ortho*-ständigen Wasserstoffe stark zu niederen Feldern verschoben. Da diese eine *meta*-Kopplung aufweisen und zudem im Spektrum von 5 diese beiden Signale besonders hoch liegen, müssen diese beiden Protonen in *ortho*- bzw. *para*-Stellung zur Methoxygruppe stehen. Somit liegt ein Thymol- und kein Cavacrol-Derivat vor. Insgesamt ergibt sich folgendes Schema für die durchgeführten Reaktionen:



Die Massenspektren von 1 und 2 stehen völlig im Einklang mit diesen Strukturen.

Zur weiteren Bestätigung der Strukturen **1** und **2** haben wir die Diester in Dioxan mit verdünnter Säure hydrolysiert. Dabei erhält man jedoch an Stelle des erwarteten Diols eine Substanz, der auf Grund von NMR- und Massenspektrum die Struktur **7** zugeordnet werden muß. Diese Verbindung kommt auch als Naturstoff vor und läßt sich aus den polaren Anteilen zusammen mit dem entsprechenden 2-Methyl-buttersäureester **8** isolieren.

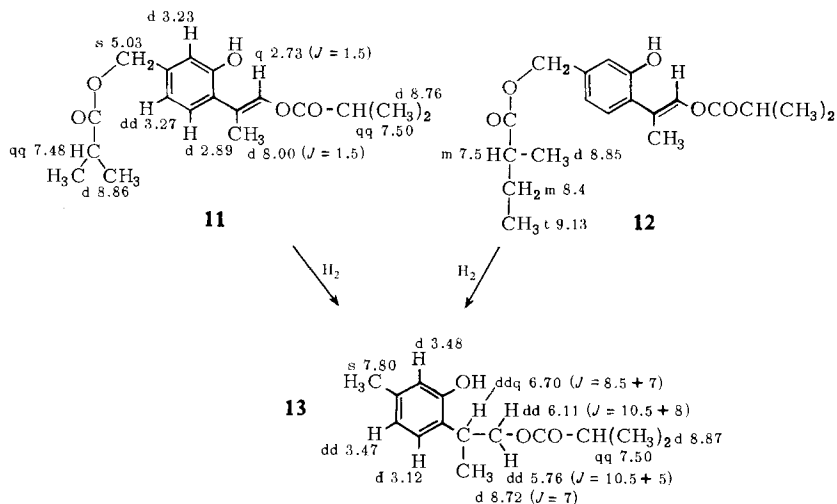


**7** entsteht offenbar aus **1** durch Protonierung des Phenolacylrestes (s. **10**). Die Struktur **7** wird auch durch das Massenspektrum bestätigt.

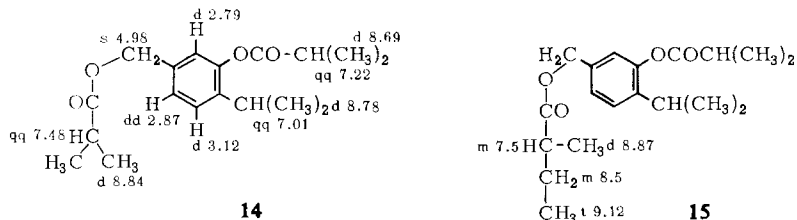
Nach Alanat-Reduktion von **7** erhält man mit Perjodsäure das Keton **9**. Damit ist die Struktur des Diesters **1** erneut bestätigt.

Die polaren Anteile der höhersiedenden Fraktion enthalten neben **7** und **8** noch ein weiteres Estergemisch, das nicht weiter trennbar ist. Nach dem IR-Spektrum muß neben Estergruppen (1745 und Schulter bei 1760/cm) auch eine freie OH-Gruppe (3550/cm) vorhanden sein. Das NMR-Spektrum weist wiederum auf einen 1,2,4-trisubstituierten Aromaten. Neben einer Benzylestergruppierung und einer phenolischen OH-Gruppe ist offenbar noch eine ungesättigte Seitenkette vorhanden. Im NMR-Spektrum erkennt man ein  $\delta$  8.00 (3) ( $J = 1.5$  Hz) und  $\delta$  2.73 (1) ( $J = 1.5$ ), so daß das Vorliegen eines Enolesters wahrscheinlich ist. Im Bereich der gesättigten Protonen ist wiederum klar zu erkennen, daß neben Isobuttersäure- auch Isovaleriansäureester vorliegen. Entsprechend erhält man bei der Verseifung neben Isobuttersäure (+)-2-Methyl-buttersäure. Demnach dürften die beiden Ester **11** und **12** vorliegen, wenn man die massenspektroskopisch ermittelte Summenformel zugrundelegt.

Bestätigt wird diese Annahme durch die katalytische Hydrierung zu **13** und die Alanat-Reduktion zu einem Triol, das nach Acetylierung **4** ergibt. Auch das Massenspektrum steht im Einklang mit den Strukturen **11** und **12**.



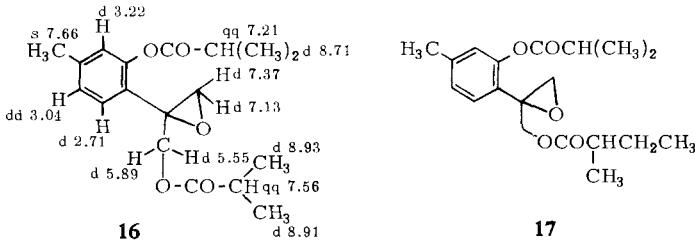
Die tiefsiedenden Anteile der Ester enthalten als Hauptverbindungen zwei Diester der Summenformeln  $C_{18}H_{26}O_4$  und  $C_{19}H_{28}O_4$ , die wiederum nicht trennbar sind. Das NMR-Spektrum ist nur vereinbar mit den Strukturen **14** und **15**:



Das Massenspektrum von **14** steht mit der Struktur in gutem Einklang.

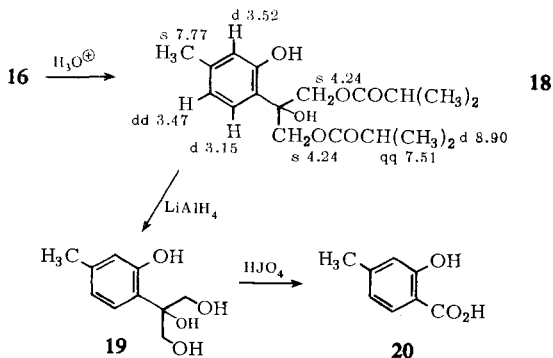
Bei der Untersuchung der Wurzelextrakte verschiedener *Helenium*-Arten fällt auf, daß auch hier in den unpolaren Fraktionen beträchtliche Mengen aromatischer Verbindungen zu finden sind, die offenbar gewisse Ähnlichkeiten mit den aus *Gaillardia*-Arten isolierten Estern aufweisen. Aus den Wurzeln von *Helenium mexicanum* haben wir aus diesem Estergemisch durch Chromatographie und Destillation einen weitgehend einheitlichen Diester isoliert, der jedoch wie **1** eine kleine Menge eines nicht abtrennbaren zweiten Diesters enthält, wie man aus dem NMR- und Massenspektrum entnehmen kann. Als Summenformel für diese beiden Substanzen lassen sich massenspektroskopisch  $C_{18}H_{24}O_5$  und  $C_{19}H_{26}O_5$  ermitteln. Das NMR-Spektrum zeigt, daß wiederum ein 1.2.4-trisubstituierter Aromat vorliegt [dt  $\tau$  2.71 (1) ( $J = 8$  Hz), dd 3.04 (1) ( $J = 8$  und 1) und d 3.22 (1) ( $J = 1$ )]. Daneben erkennt man das Signal für eine aromatische Methylgruppe [s  $\tau$  7.66 (3)] sowie eine Phenolisobuttersäureester-Gruppierung [qq  $\tau$  7.21 (1) ( $J = 7$  und 7), d 8.71 (6) ( $J = 7$ )]. Für den dritten Substituenten findet man folgende Signale: d  $\tau$  5.55 (1) ( $J = 12$  Hz) und d 5.89 (1) ( $J = 12$ ); d 7.13 (1) ( $J = 5.6$ ) und d 7.37 (1) ( $J = 5.6$ ) sowie für einen weiteren Isobutyryl-Rest

qq 7.56 (1) ( $J = 7$  und 7), d 8.91 (3) ( $J = 7$ ) und d 8.93 (3) ( $J = 7$ ). Diese Signale sind am besten vereinbar mit Struktur **16**. Für den zweiten Diester kommt entsprechend nur **17** in Betracht. Alle NMR-Signale sind praktisch denen von **16** gleich, nur der 2-Methyl-buttersäure-Rest gibt sich durch folgende Signale zu erkennen: t  $\tau$  9.19 (3) ( $J = 7$  Hz), m 8.5 (2), tq 7.65 (1) ( $J = 7$  und 7) und d 8.92 (3) ( $J = 7$ ). Geringfügig verschoben sind auch die beiden Dubletts bei  $\tau$  ca. 5–6: d 5.52 (1) ( $J = 12$ ) und d 5.90 (1) ( $J = 12$ ):



Das Massenspektrum von **16** steht gut im Einklang mit dieser Struktur.

Zur weiteren Bestätigung der Strukturen haben wir **16** der sauren Hydrolyse unterworfen. Wie bei **1** erfolgt offenbar Öffnung des Epoxid-Ringes mit *trans*-Acylierung. Man erhält entsprechend den Dioxy-diester **18**, der durch Alanat-Reduktion in das Tetrol **19** übergeführt werden kann, das mit Perjodat *m*-Kresotinsäure (**20**) liefert, wie durch Misch-Schmp. und NMR-Spektrenvergleich mit authentischem Material sichergestellt werden kann:



Durch das Massenspektrum wird die Struktur **18** ebenfalls bestätigt.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß die nahe verwandten Gattungen *Helenium* und *Gaillardia* nicht nur ähnliche Acetylenverbindungen enthalten, sondern auch die hier aus beiden Gattungen isolierten Thymol-Derivate biogenetisch sehr nahe verwandt sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem ERP-Sondervermögen und der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  im Varian HA 100 (TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Für die Säulenchromatographien benutzte man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) Kieselgel HF 254. Alle Destillationen wurden im Kugelrohr ausgeführt, die angegebenen Siedepunkte beziehen sich auf die Temp. des Luftbades. Die Analysen verdanken wir unserer Mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass; die z. T. beobachteten Abweichungen der gefundenen Werte von den theoretischen beruhen auf Anwesenheit von geringen Mengen höherer Ester. Die Drehungen wurden im Leitz LEP 1 gemessen.

*Isolierung der Ester aus Gaillardia aristata*: 13.8 kg zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und trennte den erhaltenen Extrakt zunächst durch eine grobe Chromatographie. Mit Äther/Petroläther (1 : 10) eluierte man 28.5 g Öl, das nach Abtrennung von Fetten durch Methanolbehandlung 17 g lösliche Anteile ergab. Bei erneuter Chromatographie eluierte man mit Äther/Petroläther (1 : 30) 10 g Öl, das i. Vak. destilliert wurde, Sdp.<sub>0.005</sub> 130° 4.85 g (A) und Sdp.<sub>0.005</sub> 150–160° 4.1 g (B).

Durch DC konnte gezeigt werden, daß A in zwei Hauptkomponenten zerlegbar ist ( $A_1$  und  $A_2$ ), während B neben  $A_1$  und  $A_2$  zwei weitere Hauptbestandteile ( $B_1$  und  $B_2$ ) enthält. Da eine säulenchromatographische Trennung nicht gelang, wurden jeweils 500 mg der beiden Fraktionen durch mehrfache DC (Äther/Petroläther 3 : 7 als Laufmittel) aufgetrennt. Aus Fraktion A erhielt man so 90 mg **1** und **2**, 303 mg **14** und **15**, 38 mg **7** und **8** sowie 55 mg **11** und **12**. Die Fraktion B ergab 210 mg **11** und **12** sowie 54 mg **7** und **8**.

*7-Isobutyryloxy-8,9-epoxy-thymol-isobutyrat (1)*: Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl, Sdp.<sub>0.005</sub> 130°.

IR: Ph—OCOR 1768; —CO<sub>2</sub>R 1745/cm.

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \text{ m}\mu}{-74 \quad -85 \quad -152 \quad -184^{\circ}} \quad (c \approx 1.75 \text{ in Äther})$$

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5$  (320.2) Ber. C 67.48 H 7.56 Gef. C 67.63 H 7.46

$\text{M}^+ m/e$  320.1625 (ber. 320.1624).

*7-[2-Methyl-butyryloxy]-8,9-epoxy-thymol-isobutyrat (2)*: Farbloses Öl (nicht von **1** trennbar), Sdp.<sub>0.005</sub> 130°.

IR: Ph—OCOR 1768; —CO<sub>2</sub>R 1745/cm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_5$   $\text{M}^+ m/e$  334.178 (ber. 334.178)

*Alkalische Verseifung von 1 und 2*: 100 mg **1** und **2** wurden in 2 ccm Methanol mit 100 mg KOH in 0.5 ccm H<sub>2</sub>O 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser wurden die phenolischen Anteile bei pH 8 ausgeäthert. Aus der wäßrigen Phase isolierte man nach Ansäuern 40 mg eines Säuregemisches, das nach dem NMR-Spektrum zu etwa 70% aus *Isobuttersäure* [d  $\tau$  8.82 (6) ( $J = 7$  Hz), und qq 7.58 (1) ( $J = 7$  und 7)] und 30% rechtsdrehender *2-Methylbuttersäure* [t  $\tau$  9.12 (3) ( $J = 7$  Hz), m 8.49 (2); d 8.90 (3) ( $J = 7$ ); qt 7.71 (1) ( $J = 7$  und 7)] bestand.

*Alanat-Reduktion von 1 und 2*: 250 mg **1** und **2** in 20 ccm THF versetzte man unter Rühren bei –30° mit 150 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 15 ccm THF. Nach 20 Min. wurde das Kältebad entfernt, und man erwärmte das Reaktionsgemisch 30 Min. zum Sieden. Anschließend zersetzte man mit 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und extrahierte erschöpfend mit Äther. Den Extrakt reinigte man durch DC

(Äther/Petroläther 2 : 1) und erhielt aus der polaren Zone 53 mg **3**. Ohne weitere Reinigung erwärmte man mit 2 ccm *Acetanhydrid* 90 Min. auf dem Wasserbad. Nach Abdampfen des überschüss. Anhydrids und DC (Äther/Petroläther 1 : 2) des Rückstandes erhielt man 49 mg *7.9-Diacetoxy-thymol-acetat* (**4**), farbloses Öl, Sdp.<sub>0.005</sub> 120°.

IR: PhOAc 1780; —OAc 1760/cm.

$C_{16}H_{20}O_6$  M<sup>+</sup> m/e 308.1261 (ber. 308.1260)

*Überführung von 3 in den Diester 6*: 153 mg **3** rührte man 20 Min. auf dem siedenden Wasserbad mit 20 ccm 10proz. NaOH und 0.5 ccm *Dimethylsulfat*. Nach Rühren über Nacht bei 20° verdünnte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Den Eindampfrückstand reinigte man durch DC (Äther/Petroläther 1 : 1) und erhielt 81.5 mg **5**. Dieses wurde in 8 ccm Wasser und 1.5 ccm Pyridin bei 60° unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. mit 200 mg gepulvertem *KMnO<sub>4</sub>* versetzt. Nach Ansäuern und Reduktion von MnO<sub>2</sub> mit Bisulfit wurde mit Essigester ausgeschüttelt. Die erhaltenen rohen Säuren veresterte man mit *Diazomethan* und erhielt nach DC (Äther/Petroläther 1 : 2) 12 mg **6**. Farbloses Öl, Sdp.<sub>0.005</sub> 110°.

$C_{13}H_{16}O_5$  (252.3) Ber. C 61.89 H 6.39 Gef. C 61.58 H 6.45

*Säurekatalysierte Hydrolyse von 1 und 2*: 680 mg 1/2-Gemisch wurden in 20 ccm Dioxan 1 Min. mit 3 ccm 2 n *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* auf 60° erwärmt. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und trennte die Reaktionsprodukte durch DC (Äther/Petroläther 1 : 2), wobei man 102 mg **7** (s. u.) erhielt, das wie oben mit *LiAlH<sub>4</sub>* in THF reduziert wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels versetzte man mit Dioxan, 2 n *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* und *Natriumperjodat*. Nach 2stdg. Rühren bei 20° verdünnte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Den Eindampfrückstand reinigte man durch DC (Äther/Petroläther 1 : 1). Man erhielt 34 mg *3-Hydroxymethyl-6-acetylphenol* (**9**), farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 61.5—62°.

UV:  $\lambda_{\max}$  324, 255.5, 212.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 4400, 13200, 22500$ ).

IR: —OH 3600;  $\text{>C=O}$  1635/cm.

$C_9H_{10}O_3$  (166.2) Ber. C 65.06 H 6.07 Gef. C 65.23 H 6.27

*8-Hydroxy-7.9-bis-isobutyryloxy-thymol* (**7**): Farbloses Öl, Sdp.<sub>0.005</sub> 150°. [ $\alpha$ ]<sub>D<sup>20</sup></sub>: +11.9° ( $c = 1.75$  in Äther).

IR: —OH 3600; —CO<sub>2</sub>R 1745/cm.

$C_{18}H_{26}O_6$  (338.4) Ber. C 63.88 H 7.74 Gef. C 64.53 H 8.02

*8-Hydroxy-7-[2-methyl-butyryloxy]-9-isobutyryloxy-thymol* (**8**): Nicht rein erhaltenes Öl, Sdp.<sub>0.005</sub> 150°.

IR: —OH 3600; —CO<sub>2</sub>R 1745/cm.

$C_{19}H_{28}O_6$  M<sup>+</sup> m/e 352.189 (ber. 352.189)

*7-Isobutyryloxy-thymol-isobutyrat* (**14**): Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl, Sdp.<sub>0.005</sub> 120°.

IR: Ph—OCOR 1765; —CO<sub>2</sub>R 1745/cm.

$C_{18}H_{26}O_4$  (306.4) Ber. C 70.48 H<sup>8</sup>8.56 Gef. C 71.80 H 8.98

*7-[2-Methyl-butyryloxy]-thymol-isobutyrat* (**15**): Nicht von **14** trennbares Öl.

$C_{19}H_{28}O_4$  M<sup>+</sup> m/e 320.199 (ber. 320.199)

*7.9-Bis-isobutyryloxy-8.9-dehydro-thymol* (**11**): Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl, Sdp.<sub>0.005</sub> 150°.

IR: —OH 3550; —CO<sub>2</sub>R 1745 (Schulter 1760)/cm.

$C_{18}H_{24}O_5$  M<sup>+</sup> m/e 320.162 (ber. 320.162)

7-[2-Methyl-butyryloxy]-9-isobutyryloxy-8.9-dehydro-thymol (**12**): Farbloses, nicht von **11** trennbares Öl, Sdp.<sub>0.005</sub> 150°.

IR: —OH 3550; —CO<sub>2</sub>R 1745/cm.

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> M<sup>+</sup> m/e 334.178 (ber. 334.178)

Umwandlung von **11** und **12** in **13**: 56 mg **11** und **12** hydrierte man in 5 ccm Essigester 12 Std. mit 100 mg Pd/BaSO<sub>4</sub> (5proz.). Das Hydrierungsprodukt reinigte man durch DC (Äther/Petroläther 1 : 2), Ausb. 39 mg 9-Isobutyryloxy-thymol (**13**), farbloses Öl.

IR: —OH 3550; —CO<sub>2</sub>R 1745/cm.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (236.3) Ber. C 71.16 H 8.53 Gef. C 71.18 H 8.67

Überführung von **11** und **12** in **4**: 105 mg **11** und **12** reduzierte man wie oben mit LiAlH<sub>4</sub> in THF. Nach DC (Äther/Petroläther 2 : 1) erhielt man 47 mg Triol, das mit Acetanhydrid 12.4 mg **4** ergab (identisch nach IR- und NMR-Spektrum sowie nach DC).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von *Helenium mexicanum*: 2.75 kg frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den Extrakt (7.3 g) zunächst grob an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mit Äther/Petroläther (1 : 20) eluierte man 5 g, die i. Vak. destilliert wurden. Sdp.<sub>0.001</sub> 130°, Ausb. 3.05 g. Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 25) erhielt man 1.6 g **16** und **17**.

10-Isobutyryloxy-8.9-epoxy-thymol-isobutyrat (**16**): Farbloses Öl, Sdp.<sub>0.001</sub> 130°.

IR: —CO<sub>2</sub>R 1750; Ph—OCOR 1770/cm.

$[\alpha]_{20}^{\lambda}$	578	546	436 m $\mu$	(c = 1.5 in Äther)
---	-29.4	-34.3	-61.8°	

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> (320.4) Ber. C 67.48 H 7.56 Gef. C 67.74 H 7.64

10-[2-Methyl-butyryloxy]-8.9-epoxy-thymol-isobutyrat (**17**): Farbloses, nicht von **16** trennbares Öl, Sdp.<sub>0.001</sub> 130°.

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> M<sup>+</sup> m/e 334.178 (ber. 334.178)

Abbau von **16** und **17** zu *m*-Kresotinsäure (**20**): 300 mg **16** und **17** rührte man in 10 ccm Dioxan 5 Min. mit 1 ccm 20proz. Schwefelsäure. Nach DC (Äther/Petroläther 7 : 3) erhielt man 200 mg **18** (IR: —CO<sub>2</sub>R 1750/cm).

200 mg **18** reduzierte man in 10 ccm THF bei 20° mit 300 mg LiAlH<sub>4</sub> in 10 ccm THF. Nach 1stdg. Erwärmen auf 65° zersetzte man mit Essigester und dampfte i. Vak. bis zur Trockene. Den Rückstand versetzte man mit 10 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 20 ccm Dioxan und fügte 2 g NaJO<sub>4</sub> in 5 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu. Nach 5 Min. Rühren nahm man in CHCl<sub>3</sub> auf und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (Äther/Petroläther/Eisessig 50 : 50 : 1). Die erhaltene *m*-Kresotinsäure kristallisierte man aus Äther/Petroläther, 45 mg vom Schmp. 182°, keine Depression mit authent. Material. Auch die spektralen Daten stimmten völlig überein.

[396/68]