

Pilzpigmente, XVII<sup>1)</sup>

## Über Gyrocyanin, das blauende Prinzip des Kornblumenröhrlings (*Gyroporus cyanescens*), und eine oxidative Ringverengung des Atromentins

Helmut Besl, Andreas Bresinsky\*, Wolfgang Steglich\*\*) und Klaus Zipfel

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin\*\*),

D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135, und Botanische Staatssammlung München\*

Eingegangen am 9. Juli 1973

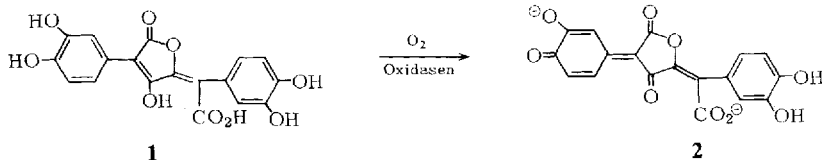
Die Blauverfärbung verletzter Fruchtkörper von *Gyroporus cyanescens* (Boletales) beruht auf der Oxidation von Gyrocyanin (**3a**) zum blauen Anion **5a**. **5a** wird beim Ansäuern zu Gyroporin (**7**) hydratisiert. Die Darstellung der Cyclopentan-Derivate **5** und **7** gelingt auch durch oxidative Ringverengung von Atromentin (**8a**), möglicherweise ein Modell für die Biosynthese dieser Verbindungen. Die Struktur des Involutins<sup>16)</sup> wird durch das NMR-Spektrum im Sinne von Formel **11a** festgelegt.

Fungus Pigments, XVII<sup>1)</sup>

## Gyrocyanin, the Blueing Principle of *Gyroporus cyanescens*, and an Oxidative Ring Contraction of Atromentin

The blueing of injured sporophores of *Gyroporus cyanescens* (Boletales) is due to the oxidation of gyrocyanin (**3a**) to the blue anion **5a**. Hydration of **5a** by acidification leads to gyroporin (**7**). The cyclopentane derivatives **5** and **7** may also be obtained by oxidative ring contraction of atromentin (**8a**), a possible model for the biosynthesis of these compounds. N.m.r. evidence for the structure **11a** of involutin<sup>16)</sup> is presented.

Das gelbe Fleisch verschiedener Röhrlinge der Gattungen *Boletus* und *Xerocomus* verfärbt sich bei Verletzung blau. Verantwortlich dafür sind Polyhydroxy-pulvin-säuren wie Variegatsäure (**1**)<sup>2)</sup>, die zu Hydroxychinonmethid-Anionen **2** oxidiert werden<sup>3)</sup>.



\*\*) Bitte Korrespondenz an diesen Autor richten.

1) XVI. Mittel.: W. Steglich, E. Töpfer-Petersen und I. Pils, Z. Naturforsch., im Druck.

2) R. L. Edwards und G. C. Elsworthy, Chem. Commun. **1967**, 373; P. C. Beaumont, R. L. Edwards und G. C. Elsworthy, J. Chem. Soc. C **1968**, 2968.

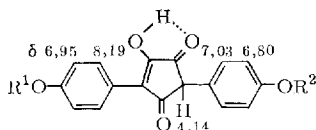
3) W. Steglich, W. Furtner und A. Prox, Z. Naturforsch. **23 B**, 1044 (1968).

Auffälligerweise zeigt auch der Kornblumenröhrling, *Gyroporus cyanescens* (Bull. ex Fr.) Quel., eine seinem Namen entsprechende Verfärbung, obwohl er ein nahezu weißes Fleisch besitzt und nach chromatographischen Untersuchungen keine Pulvinsäuren enthält<sup>4)</sup>. Wir berichten nun über Isolierung und Eigenschaften des blauen Prinzips, das Gyrocyanin genannt werden soll.

### A. Isolierung und Struktur des Gyrocyanins

Um eine Oxidation der Inhaltsstoffe bei der Aufarbeitung zu vermeiden, wurden die tiefgefrorenen Fruchtkörper unter Aceton zerkleinert, das etwas Salzsäure enthielt. Chromatographie der Extrakte an Sephadex LH 20 mit 70proz. Methanol lieferte einen blaß ockergelben Vorlauf, gefolgt von reinem Gyrocyanin (0,1%). Die Vorfraktion enthielt nach dem Dünnschichtchromatogramm<sup>5)</sup> neben dem an seiner blauen Farbreaktion mit wäßrigem  $K_3[Fe(CN)_6]/NaHCO_3$  leicht zu erkennenden Gyrocyanin ( $R_F$  0,47) eine blaßgelbe Verbindung, Gyroporin ( $R_F$  0,37), die sich beim Tüpfeln mit konz. Schwefelsäure blau verfärbt<sup>6)</sup>.

Gyrocyanin kristallisiert aus Äthanol/Wasser in Form des zitronengelben Sesquihydrats. Es zersetzt sich nach allmählicher Dunkelfärbung gegen 240°C und ist optisch inaktiv. Nach dem hochaufgelösten Massenspektrum besitzt es die Summenformel  $C_{17}H_{12}O_5$ . Das NMR-Spektrum ( $[D_6]Aceton$ ) zeigt neben einem Einprotonen-Singulett bei  $\delta = 4,14$  ppm Signale für zwei unterschiedliche *p*-Hydroxyphenyl-Reste. Berücksichtigt man das IR-Spektrum (KBr), das neben einer breiten OH-Absorption bei 3400  $cm^{-1}$  im Carbonylbereich Banden bei 1740 und 1685  $cm^{-1}$  aufweist, so ergibt



	3a (NMR)	3b	3c
R <sup>1</sup>	H	CH <sub>3</sub>	H(CH <sub>3</sub> )
R <sup>2</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (H)

sich für Gyrocyanin die Struktur **3a**. Sie wird durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Daten mit denen des synthetisch leicht zugänglichen<sup>7)</sup> Dimethyläthers **3b** bestätigt. Versuche, die Äthergruppen abzuspalten, verliefen bisher unbefriedigend und lieferten neben wenig Gyrocyanin den Monomethyläther **3c**.

### B. Oxidation des Gyrocyanins zu blauen Anionen und Gyroporin

Versetzt man die gelbe Lösung von Gyrocyanin (**3a**) in wäßrigem Natriumhydrogencarbonat mit Ferricyanid, so schlägt die Farbe rasch nach Blaugrün um. Sie ist dem Dianion **4** zuzuschreiben, das bei Erniedrigung des pH-Wertes reversibel in das tiefblaue Monoanion **5a** übergeht. **5a** ist auch direkt zugänglich, wenn man **3a** in Leitungswasser oxidiert. Von Kartoffelpreßsaft wird **3a** im Gegensatz zur Variegatsäure

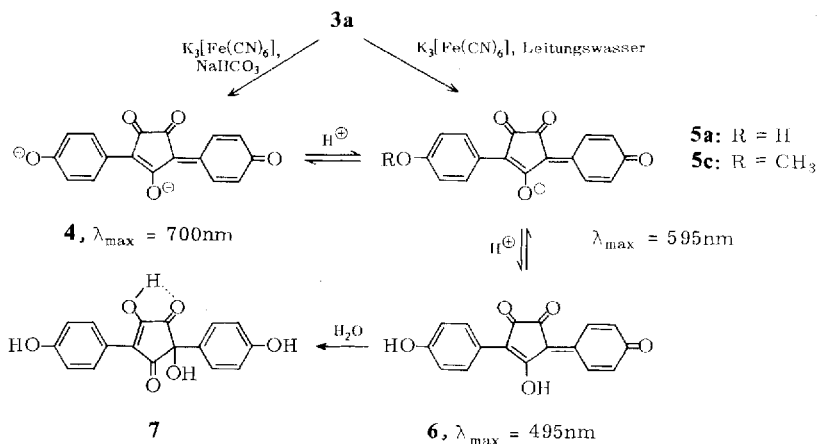
<sup>4)</sup> J. A. Schmitt, Z. Pilzkunde **36**, 77 (1970); A. Bresinsky und P. Orendi, ebenda **36**, 135 (1970).

<sup>5)</sup> Auf Kieselgel-Fertigplatten, Fa. E. Merck, Darmstadt; Laufmittel: Benzol/Ameisensäure-äthylester/Ameisensäure (10:5:3 Vol.).

<sup>6)</sup> Der Rohextrakt des Pilzes enthält noch weitere blaßgelbe Verbindungen, die sich mit konz. Schwefelsäure blauviolett verfärben und niedrigere  $R_F$ -Werte besitzen.

<sup>7)</sup> L. Claisen und Th. Ewan, Liebigs Ann. Chem. **284**, 245 (1895).

(1) nur sehr langsam blau verfärbt. Daß **5a** die angegebene Konstitution besitzt, lehrt ein Vergleich mit dem durch Oxidation von **3c** erhältlichen blauen Monoanion **5c**. Beide Anionen stimmen in Löslichkeitsverhalten und Absorptionsspektrum überein, nur verändert **5c** beim Erhöhen des pH-Wertes seine Farbe nicht.



**5a** unterscheidet sich charakteristisch von den aus Pulvinsäuren entstehenden blauen Anionen **2**<sup>8)</sup>. So ist es als Natriumsalz in Essigester gut löslich und kann aus wäßrigen Lösungen nach Zugabe von etwas Kochsalz extrahiert werden. Die Löslichkeit nimmt bei den Lithium-, Kalium- und Ammoniumsalzen deutlich ab und verschwindet bei den Erdalkalisalzen. Lösungen des Natriumsalzes in wasserfreiem Dioxan oder Aceton fluoreszieren im UV-Licht intensiv rot. Die Natriumsalze von **5a** und **c** sind auf Kieselgel-Fertigplatten unzerstört chromatographierbar ( $R_F$  0.13 bzw. 0.19; Aceton/Essigester 1:10 Vol.) und auch in Lösung wesentlich stabiler als die Hydroxychinonmethid-Anionen **2**. In Wasser verblaßt die blaue Farbe innerhalb einiger Stunden, in organischen Solventien erst innerhalb mehrerer Tage.

Säuert man die Lösungen von **5a** an, so ist kurzzeitig die rote Farbe des Chinonmethids **6** sichtbar. Nach Verschwinden der Farbe lassen sich dünnschichtchromatographisch Gyroporin (**7**) und eine weitere mit Schwefelsäure blauende Verbindung nachweisen, deren Konstitution noch unbekannt ist.

Gyroporin, durch Oxidation von Atromentin mit Ferricyanid in größerer Menge zugänglich (Abschnitt C), kristallisiert in hellgelben Nadeln. Es zeigt im UV- und IR-Spektrum große Ähnlichkeit mit **3a**, jedoch fehlt im NMR das Singulett bei  $\delta = 4.14$  ppm. Durch die Bildung eines Tetraacetats wird für Gyroporin die Struktur eines Hydroxygyrocyanins **7** bewiesen. Im Massenspektrum ist das Molekül-Ion  $m/e$  312 infolge rascher thermischer Zersetzung nur wenige Sekunden auf dem Oszilloskop zu sehen.

Da die Abtrennung vom Gyrocyanin große Schwierigkeiten bereitet, kann der Gehalt an Gyroporin im Frischpilz nicht genau angegeben werden. Die Verbindung dürfte vor allem in

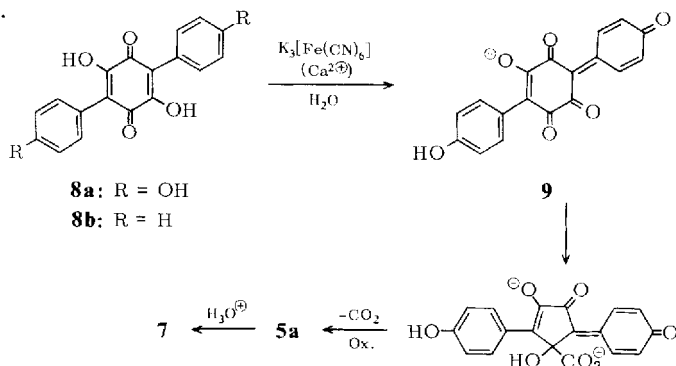
<sup>8)</sup> Das Monoanion **5a** entsteht auch bei der Oxidation des gelben Farbstoffs von *Chamonixia caespitosa* Roll. (*Gasteromyces*), der sehr wahrscheinlich mit Gyrocyanin identisch ist (unveröffentlichte Untersuchung aus dem Jahre 1969).

der lehmgelben Außenhaut lokalisiert sein. Im Unterschied zu **3a** kann **7** noch in Exsiccaten nachgewiesen werden. Kürzlich isolierten wir Gyroporin auch aus Kulturen von *Leccinum aurantiacum* (Bull. ex Fr.) S. F. Gray<sup>9)</sup>.

### C. Oxidative Ringverengung des Atromentins zu Gyroporin

Wie wir fanden, kann das blaue Anion **5a** auch aus Atromentin (**8a**)<sup>10)</sup> erhalten werden, wenn man dieses in Leitungswasser mit Ferricyanid oxidiert. Wichtig für das Gelingen der Reaktion ist die Anwesenheit von Erdalkali-Ionen. So liefert die Oxidation in destilliertem Wasser negative Resultate, verläuft aber bei Zusatz von etwas Calciumcarbonat gleich gut wie in Leitungswasser. In Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsteht in geringer Ausbeute das Dianion **4** neben wechselnden Mengen Atromentinsäurelacton (**10**).

Die oxidative Ringverengung des Atromentins dürfte über das Chinonmethid **9**<sup>11)</sup> erfolgen, das dann unter Benzilsäure-Umlagerung, Decarboxylierung und Oxidation in **5a** übergeht. Eine gute Analogie bietet die altbekannte Oxidation von Tetrahydrochinon zu Krokonat<sup>12)</sup>. Nach Ansäuern der Lösungen und Chromatographie an Sephadex LH 20 konnte Gyroporin (**7**) in etwa 20% Ausbeute isoliert werden. Wie nach dem Mechanismus zu erwarten, wird Polyporsäure (**8b**) von Ferricyanid nicht verändert.



### D. Zur Biosynthese der Diarylcyclopentan-Derivate

Die Überführung von Atromentin (**8a**) in Gyroporin (**7**) bietet ein attraktives Modell für die Biosynthese von Diarylcyclopentan-Derivaten bei Pilzen der Ordnung *Boletales*. Sie ergänzt die oxidative Ringöffnung von **8a** zu Atromentinsäurelacton (**10**) mit  $H_2O_2$ /Säure<sup>13)</sup> oder DMSO/Acetanhydrid<sup>14)</sup>, ein Prozeß, der die Biosynthese von

<sup>9)</sup> A. Bresinsky, H. Besl und W. Steglich, *Phytochemistry*, in Vorbereitung.

<sup>10)</sup> F. Kögl und J. J. Postowsky, *Liebigs Ann. Chem.* **440**, 19 (1924).

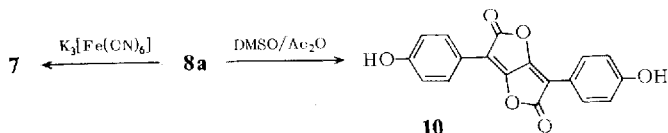
<sup>11)</sup> **9** steht möglicherweise mit dem Dianion im Gleichgewicht, einem Phenologen des Rhodizonsäure-Dianions. Nach dem Verhalten des Krokonat-Phenologen **4** sollte es aber erst oberhalb von pH 8–9 in höherer Konzentration vorliegen (zum aromatischen Charakter derartiger Anionen vgl. z. B. R. West und J. Niu in *Nonbenzenoid Aromatics*, Bd. I, S. 311 ff., J. P. Snyder, Herausgeber, Academic Press, New York und London 1969).

<sup>12)</sup> R. Nietzki und Th. Benckiser, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **18**, 499 (1885).

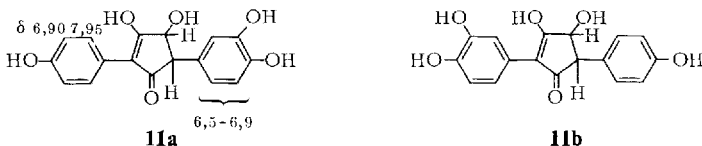
<sup>13)</sup> F. Kögl, H. Becker, A. Detzel und G. de Voss, *Liebigs Ann. Chem.* **465**, 211 (1928).

<sup>14)</sup> R. J. Wikholm und H. W. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 6152 (1972); *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5049.

Pulvinsäuren bei Pilzen und Flechten<sup>15)</sup> simuliert. Atromentin wäre damit der direkte Vorläufer zweier wichtiger Typen von *Boletales*-Inhaltsstoffen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß *Leccinum aurantiacum* in Kulturen sowohl **7** als auch **10** bildet<sup>9)</sup>. Der vorgeschlagene Biosyntheseweg ist kürzer als die von *Edwards* und Mitarbeitern<sup>16)</sup> diskutierte Bildung der Diarylcyclopentane durch Cyclisierung von Pulvinsäuren. Die englischen Autoren isolierten aus *Paxillus involutus* (Batsch) Fr. Involutin, den ersten Vertreter dieser Substanzklasse.



Im Verlauf unserer Arbeiten wurde eine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden für Involutin vorgeschlagenen Strukturen **11a** und **11b**<sup>16)</sup> möglich. Im NMR-Spektrum ( $[D_6]$ -Aceton) des Involutins erscheint als tiefstes Aromatensignal ein Dublett des AA'BB'-Systems bei  $\delta = 7.95$  ppm. Berücksichtigt man die Spektren von **3a** und **7**, so muß der *p*-Hydroxyphenyl-Rest aufgrund der starken Entschirmung seiner *o*-Protonen dem enolisierten  $\beta$ -Diketo-System des Fünfrings benachbart sein. Für Involutin ergibt sich damit Struktur **11a**.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. *W. Jülich*, Berlin, sei für die Beschaffung der Kornblumenröhrlinge herzlich gedankt.

## Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden in KBr aufgenommen, die NMR-Spektren in  $[D_6]$ Aceton und die UV-Spektren in Äthanol, wenn nicht anders angegeben. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  beziehen sich auf TMS,  $\delta = 0.00$ . Die Massenspektren wurden mit einem MAT 711 bei 70 eV aufgenommen. Die  $R_F$ -Werte wurden auf Kieselgel-Fertigplatten, Fa. Merck, Darmstadt, bestimmt (Laufmittel: Benzol/Ameisensäure-äthylester/Ameisensäure = 10:5:3 Vol.). *Gyroporus cyanescens* wurde im September 1972 im Grunewald und Düppeler Forst in Berlin gesammelt. Involutin wurde aus *Paxillus involutus* nach *Edwards* et al.<sup>16)</sup> isoliert.

*Isolierung von Gyrocyanin (3a)*: Zwei tiefgefrorene Fruchtkörper (90 g) von *G. cyanescens* wurden in Aceton unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure mit einem Mixer zerkleinert und erschöpfend mit Aceton ausgezogen. Nach Absaugen vom ungelösten Pilzmaterial erhielt man eine gelbbraune Lösung, die i. Vak. zur Trockne gebracht wurde. Durch Aufnahme in wenig Aceton konnte das Rohpigment von etwas Mannit befreit werden. Man dampfte die Lösung ein und chromatographierte den Rückstand an Sephadex LH 20 mit 70proz. Methanol. Dabei wurden folgende Fraktionen eluiert: A wenig bräunlicher Vorlauf, B blaßgelbes Gemisch von Gyrocyanin (**3a**) und Gyroporin (**7**), C gelbes **3a** und weitere Fraktionen, die

<sup>15)</sup> Vgl. *K. Mosbach*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **17**, 363 (1964); *E. Maas* und *A. Neish*, *Can. J. Bot.* **45**, 59 (1967).

<sup>16)</sup> *R. L. Edwards*, *G. C. Elsworthy* und *N. Kale*, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 405.

nicht näher untersucht wurden. Während sich **7** aus Fraktion B nicht abtrennen ließ, erhielt man durch Rechromatographie von Fraktion C und Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser 95 mg (0.1%) **3a** in Form zitronengelber Prismen. Schmp. undeutlich gegen 240°C nach allmählicher Dunkelfärbung;  $R_F$  0.47.

IR: 3400 (st, breit), 1740 (m), 1685 (st, breit), 1640 (w), 1615 (st), 1520 (st), 1450 (m), 1390 (st, breit), 1280–1235 (st), 1185 (m), 1155 (w), 1130 (sh), 1115 (w), 1025 (w), 980 (w), 920 (w), 880 (w), 845  $\text{cm}^{-1}$  (st). — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 225 (4.18), 264 (4.28), 366 nm (4.08). — MS<sup>17)</sup>:  $m/e$  = 296 (100%,  $M^+$ ,  $C_{17}H_{12}O_5$ ), 223 (17%,  $C_{15}H_{11}O_2$ ), 161 (16%,  $C_9H_5O_3$ ), 135 (12%,  $C_8H_7O_2$ ), 134 (65%,  $C_8H_6O_2$ ).

$C_{17}H_{12}O_5 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$  (323.3) Ber. C 63.16 H 4.68 Gef. C 62.73 H 4.44

**4-Hydroxy-2,5-bis(p-methoxyphenyl)-4-cyclopenten-1,3-dion (3b)**: Zu 13.5 g 4,4'-Dimethoxydibenzylketon in 130 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden langsam 4.6 g Natriumhydrid (80proz., in Paraffin) in 50 ml THF gegeben. Nach 30 min Rühren tropfte man unter Eiskühlung 11.3 g Oxalsäure-diäthylester in 20 ml THF innerhalb 1 h zu. Man rührte 4 d, zog das Lösungsmittel i. Vak. ab und zersetzte das Natriumhydrid durch vorsichtige Zugabe von Wasser. Ansäuern der Lösung, Ausschütteln mit Essigester, Trocknen und Eindampfen i. Vak. lieferten 10.8 g Rohprodukt, das aus Chloroform umkristallisiert wurde. Ausb. 8.9 g (55%), Schmp. 235–236°C (nach Braunfärbung und Sintern bei 190–191°C),  $R_F$  0.68.

IR: 3250 (breit), 2950 (w), 1735 (m), 1675 (st), 1640 (w), 1605 (st), 1510 (st), 1460 (m), 1380 (st), 1255 (st, breit), 1180 (st), 1030 (st, breit), 835  $\text{cm}^{-1}$  (st). — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 225 (4.21), 264 (4.26), 361 nm (4.04). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 3.80, 3.88 ppm (jeweils s) [6]; 4.21 (s) [1]; 7.07; 8.30 (AA'BB'-qu,  $J$  = 9 Hz) [4]; 6.94; 7.18 (AA'BB'-qu,  $J$  = 9 Hz) [4]. — MS<sup>17)</sup>:  $m/e$  = 325 (17%,  $M^+$  + 1 durch <sup>13</sup>C in  $C_{19}H_{16}O_5$ ), 324 (100%,  $M^+$ ,  $C_{19}H_{16}O_5$ ), 251 (25%,  $C_{17}H_{15}O_2$ ), 149 (12%,  $C_9H_9O_2$ ), 148 (17%,  $C_9H_8O_2$ ), 147 (8%,  $C_9H_7O_2$ ).

$C_{19}H_{16}O_5$  (324.3) Ber. C 70.37 H 4.97 Gef. C 70.33 H 4.93

**Versuch zur Entmethylierung von 3b**: 0.65 g **3b** wurden in 70 ml Titantrichlorid gelöst und nach 2 h Rühren mit 0.5 ml Bortribromid versetzt. Dabei schlug die Farbe der Lösung von Violett nach Rot um. Man ließ 20 h bei 20°C stehen, gab die Lösung vorsichtig in SO<sub>2</sub>-gesättigtes Eiswasser und saugte den Feststoff ab. Die PSC eines Teils der Substanz lieferte **3a** und **3c** neben wenig **3b**. **3a** erwies sich nach Laufverhalten, Farbreaktion und MS als identisch mit Gyrocyanin. **3c**, Schmp. 190°C (schmilzt nach Erstarren und Braunfärbung erneut bei 239°C);  $R_F$  0.58. — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 225 (4.16), 264 (4.23), 364 nm (4.03).

$C_{18}H_{14}O_5$  Ber. 310.0841 Gef. 310.0880

**Oxidation von Atromentin (8a) zu Gyroporin (7)**: 190 mg feingepulvertes **8a** wurden in 2.5 Liter heißem Leitungswasser verrührt und nach Abkühlen mit 1 g  $K_3[Fe(CN)_6]$  unter gutem Umrühren versetzt. Innerhalb weniger min bildete sich eine tiefblaue Lösung, die nach 30 min Rühren mit Phosphorsäure angesäuert wurde. Nach 4 h Stehenlassen bei Raumtemp. konnte mit Essigester ein ockerfarbendes Substanzgemisch ausgeschüttelt werden. Eindampfen der getrockneten Extrakte und zweimalige Chromatographie des Rückstandes auf Sephadex LH 20 mit 70proz. Methanol (DC-Kontrolle!) ergab 33.5 mg **7** (19%). Aus Aceton/Chloroform hellgelbe Nadeln, Schmp. 209–210°C (Zers.).  $R_F$  0.37, der blaßgelbe Fleck verfärbt sich beim Tüpfeln mit konz. Schwefelsäure tiefblau.

IR: 3410 (st, breit), 1740 (m), 1680 (st), 1620 (sh), 1605 (st), 1510 (st), 1480 (w), 1440 (m), 1385 (st), 1265–1230 (st), 1180 (st), 1130 (w), 1110 (w), 1040 (m), 1015 (m), 930 (w), 835 (s),

<sup>17)</sup> Die ungewöhnliche Fragmentierung der 4-Hydroxy-2,5-diaryl-4-cyclopenten-1,3-dione ist Gegenstand einer weiteren Mitteilung.

815  $\text{cm}^{-1}$  (w). — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 226 (4.13), 273 (4.22), 371 nm (4.04). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 6.79, 7.31 ppm (AA'BB'-qu,  $J$  = 9 Hz); 6.95, 8.24 (AA'BB'-qu,  $J$  = 9 Hz).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (330.3) Ber. C 61.82 H 4.27 Gef. C 61.87 H 4.21

*Gyroporin-tetraacetat*: 20 mg Gyroporin wurden in 30 ml Acetanhydrid gelöst und mit einer Spur konz. Schwefelsäure versetzt. Nach kurzzeitiger Dunkelfärbung hellte sich die Lösung wieder auf. Man ließ 20 min bei Raumtemperatur stehen, goß dann in Eiswasser, schüttelte bis zur Zersetzung des Acetanhydrids und extrahierte mit Essigester. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wurde getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand ergab nach Chromatographie an acetyliertem Polyamid (Macherey, Nagel & Co., Düren) 23 mg (75%) eines blaßgelben Öles, das nach dem NMR-Spektrum reines Tetraacetat war.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.15, 2.20, 2.23, 2.41 ppm (jeweils s und  $\text{CH}_3$ ); 7.11, 7.58 (AA'BB'-qu,  $J$  = 9 Hz); 7.15, 7.94 (AA'BB'-qu,  $J$  = 9 Hz).

[265/73]