

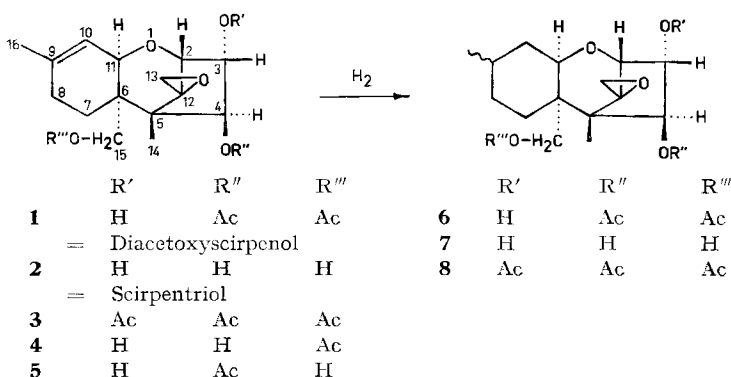
## 104. Die Konstitution von Diacetoxyscirpenol

von H. P. Sigg, R. Mauli, E. Flury und D. Hauser

(1. IV. 65)

Diacetoxyscirpenol ist ein Stoffwechselprodukt zahlreicher Pilze der Gattung *Fusarium*. Es wurde erstmals von BRIAN und Mitarbeitern [1] aus *Fusarium scirpivar. acuminatum* (ELLIS et EVERH.) WOLL., *Fusarium equiseti* (CDA.) SACC. und *Gibberella intricans* WOLL. isoliert. Im Laufe unserer Untersuchungen mit Pilzen, die biologisch aktive Substanzen bilden, haben wir das gleiche Produkt aus Kulturfiltraten von *Fusarium sambucinum* FÜCK. und *Fusarium diversisporum* SHERB. erhalten<sup>1)</sup>. In Ansätzen von *Fusarium avenaceum* (FR.) SACC., *Fusarium bactridioides* WOLL. und *Fusarium tricinctum* (CDA.) SACC. konnte es in geringer Menge ebenfalls nachgewiesen werden. Im folgenden beschreiben wir unsere Versuche, die zum Beweis der Konstitution **1** für Diacetoxyscirpenol geführt haben<sup>2)</sup>.

Schema 1



Bereits BRIAN *et al.* [1] beschrieben Diacetoxyscirpenol (**1**)<sup>3)</sup> als einen optisch aktiven, tetracyclischen Diacetoxy-alkohol der Summenformel  $C_{19}H_{26}O_7$ . **1** lässt sich zu hydroxylfreien Mono-acylderivaten umsetzen (vgl. Triacetoxyscirpen (**3**) und Diacetoxy-mesyloxy-scirpen (**9**)) und gibt mit Wasserstoff-Palladium ein Dihydroprodukt **6**, das sich ebenfalls mono-acylieren lässt (vgl. **8**). Bei der Verseifung von **1** erhält man Scirpentriol (**2**),  $C_{15}H_{22}O_5$ , das mit Acetanhydrid wiederum Triacetoxy-

<sup>1)</sup> Die mikrobiologischen Arbeiten verdanken wir den Herren Drs. E. HÄRRI, W. LOEFFLER und Ch. STOLL aus der Abteilung für Mikrobiologie der SANDOZ A.G.

<sup>2)</sup> DAWKINS, GROVE & TIDD haben unabhängig von uns die gleiche Struktur abgeleitet und ihre Resultate gleichzeitig mit uns [2] in einer vorläufigen Mitteilung [3] publiziert.

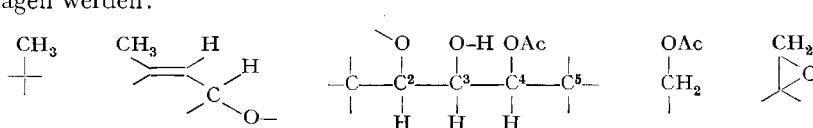
<sup>3)</sup> BRIAN *et al.* [1] haben das Grundgerüst des neuen Stoffwechselproduktes «Scirpen» genannt. Um eine Verwirrung bei der Benennung der verschiedenen Produkte zu vermeiden, haben wir diesen Trivialnamen übernommen, obwohl aus historischen Gründen eher das Grundgerüst des Trichothecins [13] als Basis gewählt werden sollte. Die Numerierung der Atome wurde analog derjenigen beim Verrucarol [4] durchgeführt. Als vorläufigen Bezugspunkt der relativen Konfiguration haben wir die C-14-Methylgruppe gewählt und ihr die  $\beta$ -Konfiguration zugeteilt.

scirpen (3) und bei der Hydrierung mit Wasserstoff-Palladium Scirpantriol 7 liefert. Die milde Verseifung mit Ammoniak ergibt in mässiger Ausbeute das Mono-desacetyl-Derivat 4, während bei der sauren Hydrolyse in sehr geringer Menge das Mono-desacetyl-Derivat 5 isoliert werden kann.

Diese chemischen Eigenschaften, sowie die physikalischen Daten von Scirpentriol (2) legten uns die Vermutung nahe, dass es sich um ein Hydroxyverrucarol handeln könnte. Verrucarol (14),  $C_{15}H_{22}O_4$ , über dessen Konstitution wir kürzlich berichtet haben [4], ist der neutrale, sesquiterpenoide Teil der Verrucarine A, B, H, J und K und der Roridine A und D [5]. Diese Hypothese war mit den Interpretationen der IR- und NMR.-Spektren bestens vereinbar.

**A. Atomsequenz.** – Während Diacetoxy-scirpenol (1) im IR. (vgl. Fig. 1) bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  eine den Acetylgruppen zuzuschreibende Absorption aufweist, ist im Verseifungsprodukt 2 keine Carbonylfunktion mehr vorhanden. Im NMR.-Spektrum von 1 (vgl. Tabelle 1 und Fig. 2) sind die Signale für eine tertiäre Methylgruppe bei  $\delta = 0,82$  und eine Methylgruppe an einer Doppelbindung ( $\delta = 1,72$ ) mit *cis*-ständigem Wasserstoff ( $\delta = 5,5/D/J = 5$ ), das mit einem weiteren Proton bei  $\delta = 4,1$  koppelt, vorhanden. Weitere einzelne Protonen geben Signale bei  $\delta = 3,69$  ( $D/J = 5$ ),  $\delta = 4,1$  und  $\delta = 5,20$  ( $D/J = 3$ ), wobei durch Spin-Entkopplungs-Experimente<sup>4</sup>) gezeigt werden konnte, dass diese Protonen an benachbarten Kohlenstoffen (C-2, C-3 und C-4, vgl. Teilstrukturen) sein müssen. Auffallend ist noch das *AB*-System bei  $\delta = 2,78$  und  $3,06$  mit  $J = 4$  cps, das in Analogie zu den Spektren aus der Verrucarol-Reihe [4] einer Methylengruppe in einem Oxiran-Ring zugeordnet werden kann.

Nach Acetylierung zum Triacetoxy-scirpen (3) zeigen vor allem die drei benachbarten Protonen abweichende chemische Verschiebungen (vgl. Fig. 3) und verursachen jetzt Signale bei  $\delta = 3,87$  ( $D/J = 5$ ),  $\delta = 5,20$  ( $DD/J = 5 + 3,5$ ) und  $\delta = 5,77$  ( $D/J = 3,5$ ), woraus geschlossen werden kann, dass die Hydroxylgruppe an C-3 acetyliert worden ist. Zusätzlich ist ein *AB*-System bei  $\delta = 4,13$  ( $D/J = 12$ ) und  $4,20$  ( $D/J = 12$ ) sichtbar, das einer Acetoxy-methylen-Gruppe zugeordnet werden kann. Auf Grund dieser NMR.-Daten können für Diacetoxy-scirpenol folgende Atomgruppierungen vorgeschlagen werden:



Analoge Sequenzen sind in der Tat auch bei Verrucarol vorhanden, so dass einer Verknüpfung der beiden Strukturen die grösste Bedeutung zukommt.

**B. Verknüpfung von Scirpentriol (2) mit Verrucarol (14).** – Dass in Verrucarol (14) und Scirpentriol (2) das gleiche Kohlenstoffgerüst vorliegt, konnten wir auf folgendem Weg beweisen: Reduktion von Diacetoxy-mesyloxy-scirpen (9) mit  $LiAlH_4$  ergab ein Triol, das sich zum kristallinen 11 verestern liess. Das gleiche Produkt wurde bei der  $LiAlH_4$ -Reduktion von Verrucarol (14) und nachfolgender Acetylierung erhalten [4]. Neben der Öffnung des Epoxidringes wurde die Mesyloxy-

<sup>4</sup>) Wir danken Herrn Dr. A. MELERA, VARIAN A.G., Research Laboratory, Zürich, bestens für diese Messungen, die mit einem HR-100-Spektrometer vorgenommen wurden.

Tabelle 1. Zuordnung der H-Atome

Subst.	C-2	C-3	C-4	C-10 <sup>b)</sup>	C-11
<b>1</b>	3,69 <i>D</i> (5)	ca. 4,1	5,20 <i>D</i> (3)	5,55 <i>D</i> (5)	ca. 4,1
<b>3</b>	3,87 <i>D</i> (5)	5,20 <i>DD</i> (3,5+5)	5,77 <i>D</i> (3,5)	5,50 <i>D</i> (5)	ca. 4,1
<b>8</b>	3,90 <i>D</i> (5)	5,15 <i>DD</i> (3+5)	5,90 <i>D</i> (3)	ca. 1,7	ca. 4,0
<b>9</b>	3,90 <i>D</i> (5)	5,10 <i>DD</i> (3,5+5)	5,95 <i>D</i> (3)	5,52 <i>D</i> (5)	ca. 4,1
<b>13</b>	ca. 3,8	5,45 <i>DD</i> (3+5)	5,47 <i>D</i> (3)	ca. 5,5	4,0 <i>D</i> (5)
<b>19</b>	4,22 <i>D</i> (5)	5,15 <i>D</i> (5)	—	5,5 <i>D</i> (5)	ca. 3,8
<b>20</b>	4,12 <i>DD</i> (3+2)	2,65 <i>ABX</i> (2+3+11)	—	ca. 5,4	ca. 3,8
<b>22</b>	3,25 <i>D</i> (2)	6,20 <i>D</i> (2)	5,30 <i>S</i>	ca. 5,5	ca. 5,0
<b>23</b>	3,92 <i>S</i>	—	5,62 <i>S</i>	ca. 5,5	ca. 4,2
<b>24</b>	3,54 <i>S</i>	—	6,00 <i>S</i>	5,52 <i>D</i> (5)	ca. 4,1
<b>27</b>	3,40 <i>S</i>	—	2,34+2,89 <i>AB</i> (19)	5,49 <i>D</i> (5)	ca. 3,9
<b>31</b>	4,72 <i>S</i>	—	9,83 <i>S</i>	ca. 5,5	ca. 4,3
<b>34</b>	4,86 <i>S</i>	—	4,82 <i>S</i>	5,6 <i>D</i> (5)	ca. 4,2
<b>35</b>	4,88 <i>S</i>	—	5,85 <i>S</i>	5,6 <i>D</i> (5)	ca. 4,2
<b>36</b>	4,87 <i>S</i>	—	—	ca. 5,7	ca. 4,4
<b>39</b>	3,75 <i>S</i>	—	4,25+4,69 <i>AB</i> (12,5)	ca. 5,5	ca. 4,2
<b>40</b>	4,84 <i>S</i>	—	3,84+3,87 <i>AB</i> (10)	ca. 5,7	ca. 4,5
<b>42</b>	3,42 <i>S</i>	—	2,42+2,82 <i>AB</i> (19)	ca. 5,5	ca. 3,9
<b>43</b>	4,11 <i>DD</i> (2+3)	2,64 <i>ABX</i> (2+3+11)	—	ca. 5,4	ca. 3,7
<b>45</b>	3,96 <i>D</i> (5)	5,27 <i>DD</i> (3+5)	5,44 <i>D</i> (3)	ca. 5,5	3,83 <i>D</i> (5)
<b>47</b>	3,42 <i>S</i>	—	2,31+2,68 <i>AB</i> (19)	ca. 5,5	ca. 3,8
<b>48</b>	4,00 <i>D</i>	5,10 <i>DD</i> (3,5+5)	5,76 <i>D</i> (3,5)	3,17 <i>D</i> (5)	3,98 <i>D</i> (5)
<b>50</b>	3,68 <i>DD</i> (1,7+~0,4)	5,18 <i>D</i> (~0,4)	4,30 <i>DD</i> (1,7+~0,4)	ca. 5,5	ca. 4,2
<b>51</b>	3,86 <i>D</i> (5)	4,93 <i>DD</i> (3+5)	ca. 4,5	5,6 <i>D</i> (5)	ca. 4,5
<b>53</b>	4,00 <i>D</i> (4,5)	5,10 <i>DD</i> (3,5+4,5)	5,70 <i>D</i> (3,5)	5,04 <i>D</i> (8)	4,24 <i>D</i> (8)
<b>55</b>	ca. 3,8	3,70 <i>DD</i> (1+3)	3,54 <i>D</i> (3)	5,09 <i>D</i> (8)	4,55 <i>DD</i> (2+8)
<b>56</b>	4,01 <i>D</i> (3,5)	5,14 <i>D</i> (3,5)	—	ca. 5,5	ca. 4,4
<b>58</b>	4,77 <i>D</i> (3)	6,12 <i>D</i> (3)	—	—	4,27 <i>D</i> (3)
<b>61</b>	4,27 <i>D</i> (3,5)	5,56 <i>D</i> (3,5)	—	—	3,99 <i>D</i> (4)
<b>63</b>	4,24 <i>D</i> (4)	5,09 <i>DD</i> (1,5+4)	5,52 <i>D</i> (1,5)	—	3,55 <i>D</i> (4)
<b>65</b>	3,98 <i>D</i> (4,5)	5,36 <i>DD</i> (4,5+4,5)	4,06 <i>D</i> (4,5)	ca. 5,5	ca. 3,9
<b>68</b>	3,97 <i>D</i> (5)	5,27 <i>DD</i> (3,5+5)	5,76 <i>D</i> (3,5)	6,58 <i>DD</i> (1,5+5,5)	ca. 4,4
<b>70</b>	3,94 <i>D</i> (5)	5,17 <i>DD</i> (3,5+5)	5,82 <i>D</i> (3,5)	5,65 <i>D</i> (4)	ca. 4,0
<b>71</b>	4,05 <i>D</i> (5)	5,20 <i>DD</i> (3,5+5)	5,94 <i>D</i> (3,5)	9,75 <i>D</i> (1)	4,28 <i>D</i> (1)
<b>74</b>	3,87 <i>D</i> (5)	5,20 <i>DD</i> (3+5)	5,95 <i>D</i> (3)	ca. 6,6	4,80 <i>D</i> (3)

a) Chemische Verschiebungen in  $\delta$ -Werten (ppm relativ zu Tetramethylsilan,  $\delta = 0$ , als internem Standard). Alle Substanzen in  $\text{CDCl}_3$  gelöst, ausser **56** und **58**, die in *d*-Pyridin gelöst wurden. In Klammern sind die Spin-Spin-Kopplungskonstanten *J* in cps angegeben. Zur Charakterisierung der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: *S* = Singlett, *D* = Dublett, *AB* = *AB*-Kopplungssystem.

Gruppe von **9** hydrogenolytisch abgespalten. Reduziert man Diacetoxyscirpenol (**1**) mit  $\text{LiAlH}_4$ , so erhält man erwartungsgemäss ein Tetrol **12**, das sich zum Triacetyl-derivat **13** acylieren lässt.

Wir haben auch versucht, die Verknüpfung von Diacetoxyscirpenol mit Verrucarol unter Erhaltung des Oxiran-Ringes durchzuführen. Partielle Verseifung von **9** führte

in den NMR-Spektren<sup>a)</sup>

C-13	C-14	C-15 <sup>c)</sup>	C-16 <sup>d)</sup>	Diverse
2,78+3,06 AB (4)	0,82 S	ca. 4,0+4,1 AB (13)	1,72	2 Ac: 2,06 S+2,14 S
2,80+3,07 AB (4)	0,76 S	4,13+4,20 AB (12)	1,73	3 Ac: 2,07 S+2,11 S+2,15 S
2,80+3,12 AB (4)	0,70 S	4,27 S	0,87D(6)	3 Ac: 2,14
2,84+3,10 AB (4)	0,77 S	4,17+4,20 AB (13)	1,75	2 Ac: 2,08 S+2,14 S; 1 Ms: 3,15 S
1,51 S	1,01 S	4,35+3,99 AB (12)	1,71	3 Ac: 2,04 S+2,12 S (6 Prot.)
3,00+3,28 AB (4)	0,95 S	3,95 S	1,75	1 Ac: 2,07 S; 1 Ms: 3,30 S
2,97+3,27 AB (4)	0,88 S	3,89+3,97 AB (12)	1,74	1 Ac: 2,05 S
2,78+2,99 AB (4)	0,88 S	3,88 S	1,77	1 Ac: 2,18 S
2,87+3,05 AB (4)	1,00 S	3,79 S	1,78	
2,97+3,18 AB (4)	0,88 S	4,20 S	1,75	2 Ac: 2,12 S+2,15 S
3,07+3,24 AB (4)	1,00 S	4,02+4,04 AB (12)	1,74	1 Ac: 2,08 S
2,72+2,93 AB (4)	1,09 S	4,00+4,47 AB (12)	1,79D(1)	1 Ac: 2,01 S; 1 OMe: 3,77 S
2,70+3,03 AB (4)	1,22 S	3,58+3,88 AB (9)	1,75	1 OMe: 3,75 S
2,94+3,06 AB (4)	1,18 S	3,80+3,89 AB (9)	1,77	1 Ac: 2,08 S; 1 OMe: 3,75 S
3,08+3,16 AB (4)	1,38 S	3,96+4,12 AB (9)	1,80	1 OMe: 3,78 S
2,97+3,02 AB (4)	0,78 S	4,15+4,18 AB (12)	1,75	1 Ac: 2,10 S
2,83+3,15 AB (3)	1,32 S	—	1,83	1 OMe: 3,77 S
3,08+3,25 AB (4)	1,08 S	4,14 S	1,78	1 Ms: 3,04 S
2,96+3,25 AB (4)	0,80 S	0,80 S	1,73	
2,87+3,12 AB (4)	0,87 S	0,98 S	1,75	2 Ms: 3,21 S
3,11+3,25 AB (4)	0,87 S	0,94 S	1,76	
2,79+3,14 AB (4)	0,71 S	4,15+4,25 AB (12)	1,37 S	2 Ac: 2,10 S+2,15 S; 1 Ms: 3,15 S
2,77+2,96 AB (4)	1,03 S	3,84 S	1,76D(1)	1 Ac: 2,12 S
2,85+3,08 AB (4)	0,94 S	9,68 S	1,69	1 Ms: 3,21 S
2,79+3,02 AB (4)	0,58 S	3,80+4,02 AB (10)	1,12 S	2 Ac: 2,08 S+2,13 S; 1 Ms: 3,17 S
2,60+2,79 AB (4)	0,85 S	3,84 S	1,10 S	1 Ac: 2,09 S
2,75+2,88 AB (4)	1,05 S	3,92 S	1,62	1 Ms: 3,33 S
	1,55 S	—	1,55 S	2 Ac: 1,93 S+2,05 S; 1 Ms: 3,48 S
	1,17 S	—	1,77	1 Ac: 2,20 S; 1 Ms: 3,28 S; H-C8: ca. 5,3
	1,06 S	3,94+4,65 AB (12)	1,53 S	4 Ac: 2,00 S+2,18 S (9 Prot.)
3,86 S	1,33 S	3,83+4,18 AB (12)	1,74	2 Ac: 2,03 S+2,10 S
2,85+3,12 AB (4)	0,74 S	4,19+4,34 AB (12)	1,85 DD (0,75+1,5)	3 Ac: 2,02 S+2,13 S+2,18 S
2,80+3,14 AB (4)	0,75 S	4,64 S	1,53 S	3 Ac: 2,08 S+2,11 S+2,13 S
2,93+3,15 AB (4)	0,78 S	4,33 S	2,1	3 Ac: 2,1
2,95+3,04 AB (4)	0,82 S	4,06+4,20 AB (12)	2,28 S	3 Ac: 2,1

<sup>b)</sup> Das Dublett des Vinyl-Protons (C-10) zeigt meist Feinstruktur, die durch Kopplung mit der C-16-Methylgruppe verursacht wird.

<sup>c)</sup> Die angegebenen Werte bei den AB-Systemen entsprechen den Schwerpunkten der chemischen Verschiebung.

<sup>d)</sup> Das Signal für die C-16-Methylgruppe erscheint infolge Kopplung mit dem Vinyl-Proton an C-10 meist stark verbreitert.

zum Alkohol **18**, der mit CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Keton **19** oxydiert wurde. Dieses konnten wir aber bisher trotz Anwendung verschiedenster Reaktionsbedingungen (Zink, bzw. Magnesium in sauren, basischen und neutralen Medien bei verschiedenen Temperaturen; H<sub>2</sub>-Pd) nicht zum gewünschten Keton **20** reduzieren. Letzteres wurde seinerseits durch Oxydation von Mono-O-acetylverrucarol (**17**) hergestellt, das bei der partiellen

Acetylierung von Verrucarol (14), zusammen mit dem Monoacetylderivat 16, erhalten wurde. Auch die Substitution der Acetoxy-Gruppe in 19 durch Halogenid (NaJ-Aceton, LiBr-Dimethylsulfoxid) liess sich nicht durchföhren.

Schema 2

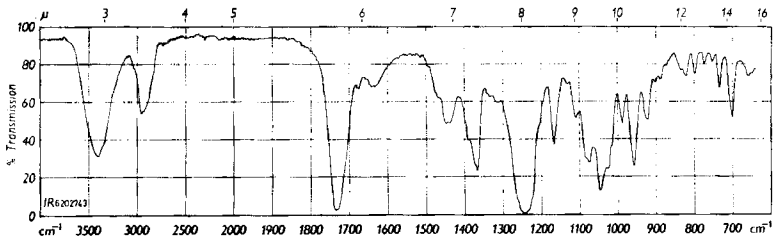
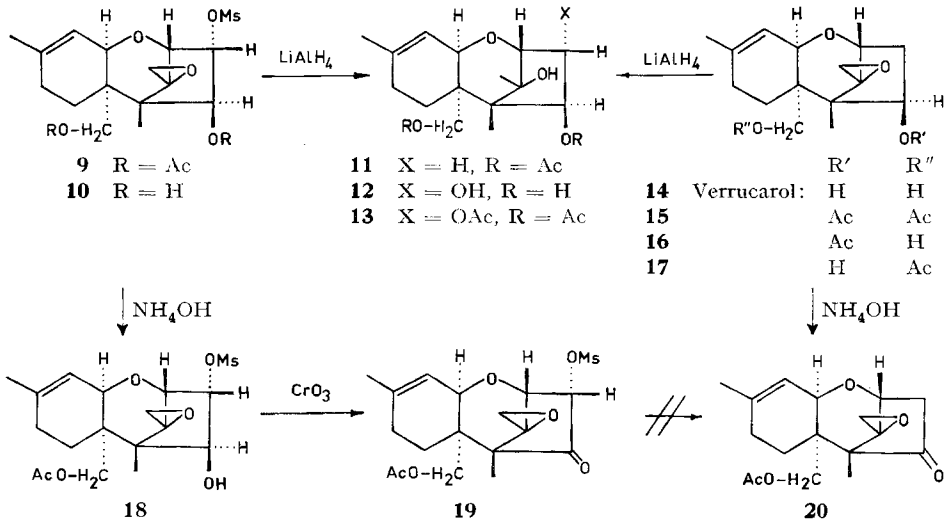


Fig. 1. IR-Absorptionsspektrum von Diacetoxyscirpenol (1) in KBr

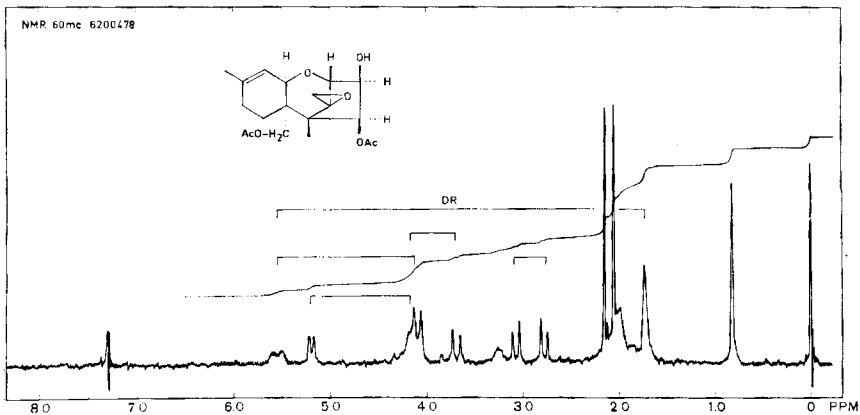


Fig. 2. NMR-Spektrum von Diacetoxyscirpenol (1) in Deuteriochloroform

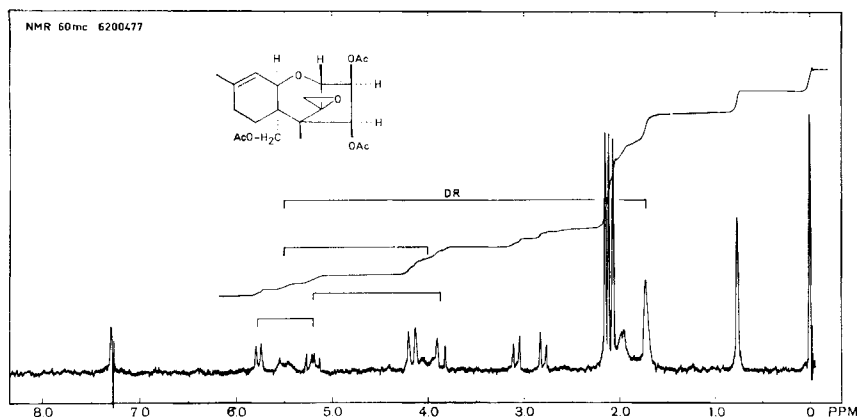
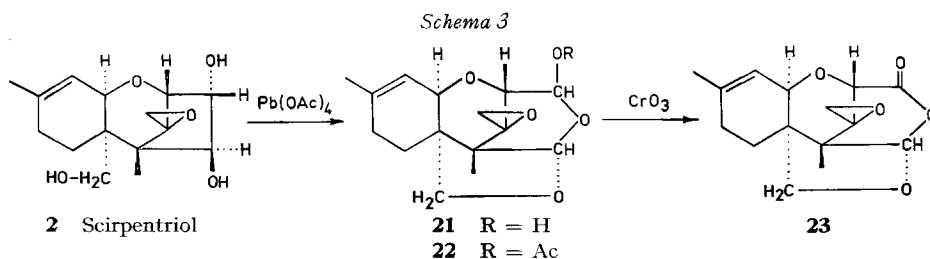


Fig. 3. NMR.-Spektrum von Triacetoxyscirpen (3) in Deuteriochloroform

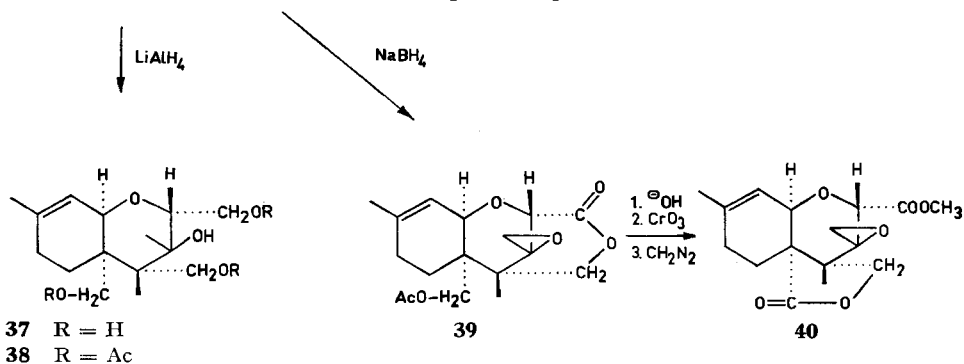
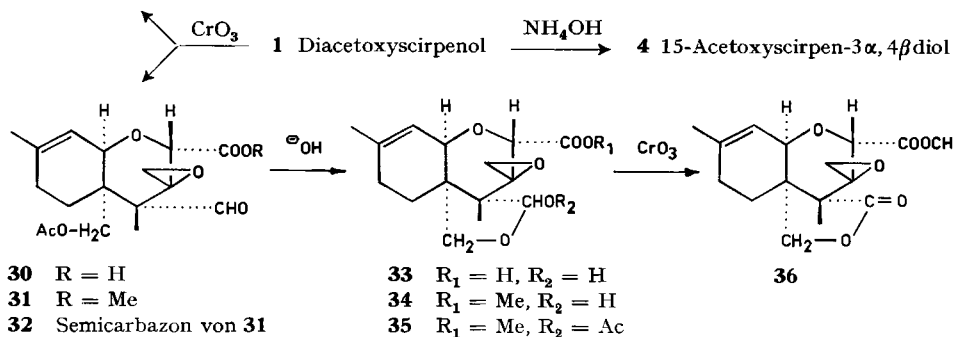
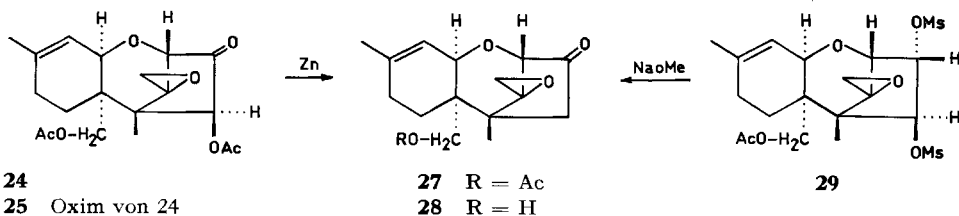
**C. Gegenseitige Lage der Hydroxylgruppen.** – Bereits auf Grund der NMR.-Spektren durften wir annehmen, dass die beiden sekundären Hydroxylgruppen von **2** an vicinalen Kohlenstoffen lokalisiert sein müssen. Durch die Verknüpfung von Scirpentriol (**2**) mit Verrucarol (**14**) wurde bewiesen, dass die eine Hydroxylgruppe an C-4 liegt, so dass für die zusätzliche Hydroxylgruppe nur noch Stellung 3 in Frage kommen kann. Sowohl Scirpentriol (**2**) als auch 15-Acetoxy-scirpendiol (**4**) waren aber gegen  $\text{HJO}_4$  und  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in Eisessig beständig. Wurde die Reaktion hingegen mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in Chloroform ausgeführt, so fand die erwartete Oxydation statt.



Während aber **4** nur sehr langsam reagierte und keine eindeutigen Produkte ergab, entstand aus Scirpentriol (**2**) das Halbacetal **21**. Der intermediär gebildete Dialdehyd ist offensichtlich von der primären Alkoholgruppe an C-15 acetalisiert worden, da das IR.-Spektrum keine Banden in der Carbonylregion aufweist. Bei der Acetylierung von **21** entstand das Mono-acetylderivat **22**, dessen NMR.-Spektrum die erwarteten Signale zeigt, so u. a. ein Dublett vom Proton an C-3 bei  $\delta = 6,20$  ( $J = 2$ ), das mit dem Proton an C-2 koppelt ( $\delta = 3,25$ ). Das C-4- Proton verursacht ein Singlett bei  $\delta = 5,30$  und die Methylengruppe (C-15) ein Singlett bei  $\delta = 3,88$ . Die Oxydation von **21** mit  $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  in Dimethylformamid [6] ergab den  $\delta$ -Lactoläther **23**, der im IR. bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  absorbiert. Die Produkte **21**, **22** und **23** konnten nur amorph gewonnen werden, da jeweils noch in kleiner Menge schwer abtrennbare Isomere vorlagen.

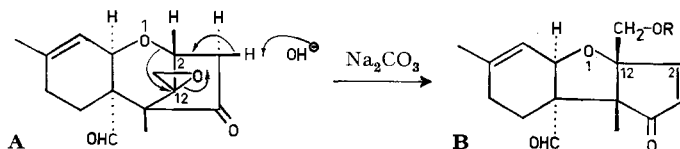
Bei der Oxydation von Diacetoxyscirpenol (**1**) mit Chromtrioxid in Eisessig erhielten wir neben der Säure **30** (siehe unten) in mässiger Ausbeute das Keton **24** (IR.:  $1760\text{ cm}^{-1}$ ), das als Oxim **25**, resp. acetyliertes Oxim **26** charakterisiert wurde, und

Schema 4



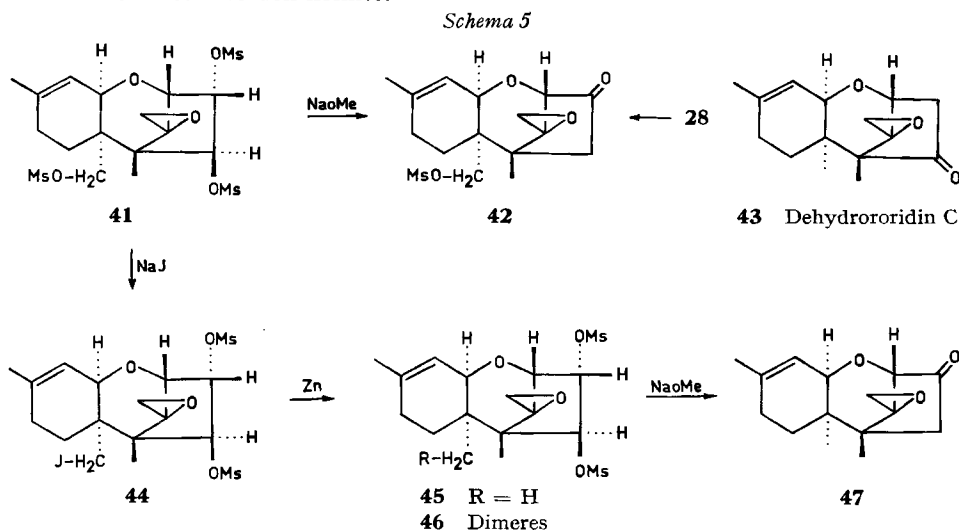
dessen sekundäre Acetoxygruppe mit Zink hydrogenolytisch entfernt werden konnte. Das entstandene Fünfring-Keton **27** (IR.: 1745 cm<sup>-1</sup>) ist isomer zu dem aus Verrucarol (**14**) erhaltenen Keton **20** (IR.: 1730 cm<sup>-1</sup>). Während Ketone vom Typus **20** sehr leicht umgelagert werden, wie das für den Fall des Ketoaldehyds A gezeigt werden konnte [4], liess sich **27** mit Alkali zum Hydroxy-keton **28** verseifen.

Schema 4a



Das Hydroxy-keton **28** wurde unerwarteterweise auch erhalten, als wir versuchten, das Dimesyilat **29** mit Natriummethylat zu verseifen. Eine analoge Reaktion trat bei

der Behandlung von Trimesyloxyscirpen (**41**) mit Natriummethylat ein (Bemerkungen zum Reaktionsmechanismus siehe weiter unten). In quantitativer Ausbeute entstand dabei das Keton **42** (IR.:  $1745\text{ cm}^{-1}$ ), das auch durch Mesylierung von Hydroxyketon **28** erhalten werden konnte.



Behandelte man Trimesyloxyscirpen (**41**) mit NaJ in Aceton, so entstand auch unter sehr energischen Bedingungen nur das Mono-iodid **44**, das mit Zink in Äthanol zu **45** reduziert werden konnte. Im NMR-Spektrum von **45** sind demzufolge Signale für zwei tertiäre Methylgruppen bei  $\delta = 0,87$  (S) und  $\delta = 0,98$  (S) vorhanden. Als Nebenprodukt entstand bei dieser Reduktion in kleiner Ausbeute das Dimere **46**. Mit Natriummethylat liess sich aus **45** das Keton **47** herstellen, das zu Dehydrororidin C (**43**) isomer ist.

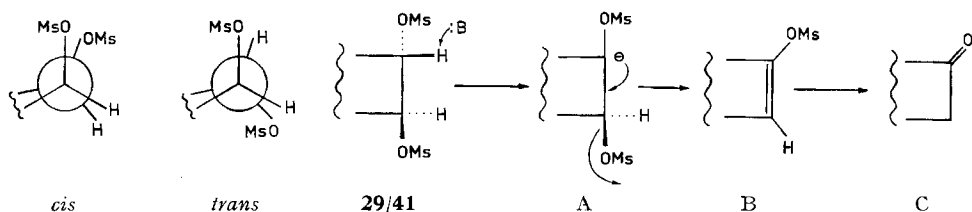
Als Hauptprodukt der Chromtrioxid-Oxydation von Diacetoxyscirpenol (**1**) entstand die Aldehydosäure **30**, die als Methylester **31** und als Methylester-semicarbazon **32** charakterisiert wurde. Der Methylester **31** zeigt im IR. Absorptionsbanden bei  $2720$ ,  $1730$  und  $1710$  (Schulter)  $\text{cm}^{-1}$ , sowie im NMR. Singlette bei  $\delta = 9,83$  (Aldehyd) und  $\delta = 4,72$  (Proton an C-2). Bei der Verseifung von **31** entstand die Säure **33**, deren Aldehydgruppe als Halbacetal maskiert ist. Methylierung von **33** gab den Methylester **34**, der sich zu **35** acetylieren, resp. mit Chromtrioxid zum  $\gamma$ -Lacton **36** (IR.:  $1770\text{ cm}^{-1}$ ) oxydieren liess. **35** zeigt im IR. Banden bei  $1730$ ,  $1670$  und  $960\text{ cm}^{-1}$  und im NMR. Signale bei  $\delta = 4,88$  (S) (Proton an C-2),  $\delta = 5,85$  (S) (Proton an C-4) und  $\delta = 3,80 + 3,89$  (AB-System der Methylengruppe C-15,  $J = 9$ ), während **34** im IR. Banden bei  $3400$ ,  $1725$ ,  $1670$  und  $960\text{ cm}^{-1}$  und im NMR. Signale bei  $\delta = 4,86$  (S) (Proton an C-2) und  $\delta = 3,58 + 3,88$  (AB-System der Methylengruppe C-15,  $J = 9$ ) aufweist. Reduzierte man die Aldehydosäure **30** mit  $\text{NaBH}_4$ , so entstand das  $\delta$ -Lacton **39** (IR.:  $1735\text{ cm}^{-1}$  und NMR.:  $\delta = 3,75$  (S) (Proton an C-2),  $\delta = 4,25 + 4,69$  (AB-System der Methylengruppe C-4,  $J = 12,5$ ) und  $\delta = 4,15 + 4,18$  (AB-System der Methylengruppe C-15,  $J = 12$ )). Nach Verseifung, Oxydation mit Chromsäure und Methylierung mit Diazomethan entstand aus **39** das  $\gamma$ -Lacton **40** (IR.:  $1750\text{ cm}^{-1}$ ), das zu Lacton **36**



isomer ist. Wurde die Aldehydosäure **30** mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert, so entstand das gegen  $\text{HJO}_4$  resistente Tetrol **37**, das zum Triacetylderivat **38** acetyliert werden konnte.

**D. Stereochemie.** – Durch die Verknüpfung von Scirpentriol (**2**) mit Verrucarol (**14**) sind von den sieben Asymmetriezentren mit Ausnahme von C-3 sechs in ihren relativen Konfigurationen festgelegt worden. Auf Grund folgender Überlegungen und Reaktionen schlagen wir für die sekundäre Hydroxylgruppe an C-3  $\alpha$ -Lage, bzw. *trans*-Anordnung in bezug auf die 4-Hydroxylgruppe vor. Im NMR-Spektrum von Triacetoxyscirpen (**3**) koppeln die Protonen an C-2 und C-3 mit 5 cps, während diejenigen an C-3 und C-4 eine Kopplungskonstante von 3,5 cps aufweisen. Vergleicht man diese Werte mit den theoretischen von KARPLUS [7], so müssten Winkel von  $40^\circ$ , bzw.  $115^\circ$  zwischen den entsprechenden Protonen vorliegen. In der Tat schliessen am Modell die *cis*-ständigen Wasserstoffe an C-2 und C-3 einen Winkel von ca.  $25^\circ$ , die *trans*-ständigen an C-3 und C-4 einen Winkel von ca.  $100^\circ$  ein<sup>5)</sup>. Dieser Hinweis auf eine *trans*-Stellung der sekundären Acetoxygruppen bei **3** wird von der Tatsache gestützt, dass Scirpentriol (**2**) und 15-Acetoxyscirpen-3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -diol (**4**) von  $\text{HJO}_4$ <sup>6)</sup> und  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in Eisessig nicht oxydiert werden, während bei *cis*-Cyclopentadiolen eine sehr schnelle Oxydation zu erwarten wäre. Wurde die  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ -Reaktion allerdings, wie bereits früher erwähnt, in Chloroform statt Eisessig durchgeführt, so trat bei **2** eine, wenn auch langsame, Glykolspaltung ein. Mit der postulierten *trans*-Stellung steht ebenso die Tatsache in Einklang, dass bei 15-Acetoxyscirpen-3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -diol (**4**) kein cyclisches Carbonat oder Sulfit<sup>7)</sup> hergestellt werden konnte.

Die früher besprochene leichte Abspaltung der 4 $\beta$ -Mesyloxygruppe bei den Verbindungen **29** und **41**, die über das Anion A zum Enolmesylat B führen dürfte, wobei letzteres unter den angewandten Bedingungen der Reaktionsaufarbeitung zum Keton C hydrolysiert wird, scheint im Widerspruch zu den bisherigen Argumenten zu stehen, da üblicherweise nur *trans*-Eliminierungen unter so milden Bedingungen quantitativ verlaufen. CRISTOL [8] und HINE [9] haben aber gezeigt, dass bei gewissen starren Systemen, wie z. B. Norbornanen, *cis*-Eliminierungen oft leichter eintreten als *trans*-Eliminierungen. Der Grund dafür ist darin zu suchen, dass bei solchen Systemen eine antiplanare Anordnung der an der Reaktion beteiligten Zentren nicht möglich ist, wie man aus den NEWMAN-Projektionen leicht ersehen kann.



Um einen exakten Beweis für die relative Konfiguration der Hydroxylgruppen an C-3 und C-4 von **2** zu erbringen, haben wir folgende Reaktionen ausgeführt: Verseifung

<sup>5)</sup> In **50**, bzw. **55**, bei denen die Protonen an C-2 und C-3 *trans*-Stellung aufweisen, betragen die Kopplungskonstanten  $J_{2,3}$  0,4 resp. 1,0 cps.

<sup>6)</sup> Cyclopentan-1,2-*trans*-dirole mit fixiertem Gerüst sollen gegen  $\text{HJO}_4$  vollständig inert sein [7a].


<sup>7)</sup> Bei der Reaktion von **4** mit Thionylchlorid konnte in kleiner Ausbeute ein dimeres Produkt,  $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{O}_{14}\text{S}_2$ , isoliert werden.

von 4 $\beta$ ,15-Diacetoxy-3 $\alpha$ -mesyloxy-scirpen (**9**) gab 3 $\alpha$ -Mesyloxyscirpen-4 $\beta$ ,15-diol (**10**), das wieder zu **9** acetyliert werden konnte. Mit dem Ziel, einen Epoxidring zu schliessen, haben wir **10** mit Kalium-*t*-butylat behandelt. Dabei erhielten wir aber nicht das erwünschte 3,4-Epoxid, sondern den Alkohol **49**, der sich leicht zu **50** acetylieren liess. Die Entstehung dieses Produktes kann man erklären, wenn man annimmt, dass das gewünschte 3,4-Epoxid intermediär entstanden und anschliessend durch intramolekulare Reaktion mit der primären Hydroxylgruppe an C-15 wieder geöffnet worden ist.

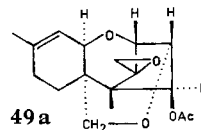
Das NMR.-Spektrum von **50** zeigt Signale für eine Acetylgruppe und ein *AMX*-System mit Kopplungskonstanten  $AX \sim MX \sim 0,4$  cps und  $AM = 1,7$  cps. Es dürfte sich bei *A* um das Proton an C-2 ( $\delta = 3,68$ ), bei *X* um dasjenige an C-3 ( $\delta = 5,18$ ) und bei *M* um das Proton an C-4 ( $\delta = 4,30$ ) handeln. Die Protonen an C-2 und C-4 weisen die für eine «long-range»-Kopplung günstige gegenseitige Lage auf (vgl. weiter unten<sup>8)</sup>).

Eindeutigere Resultate erhielten wir bei folgender Reaktionssequenz, welche den chemischen Beweis für die *trans*-Konfiguration der beiden sekundären Hydroxylgruppen von **2** erbrachte. Epoxydierung der Doppelbindung von 4 $\beta$ ,15-Diacetoxy-3 $\alpha$ -mesyloxy-scirpen (**9**) ergab in guter Ausbeute **48** (NMR.: Singlette der Methylgruppen bei  $\delta = 0,71$  und  $1,37$  ppm). Bei der alkalischen Hydrolyse dieser Verbindung erfolgte wiederum eine intramolekulare Substitution durch die primäre Alkoholgruppe an C-15, wobei **52** entstand. Letzteres liess sich auch als Acetylderivat **53** charakterisieren. Bei der Behandlung des Alkohols **52** mit Kalium-*t*-butylat entstand unter Eliminierung der 3 $\alpha$ -Mesyloxy-Gruppe die Bis-oxiran-Verbindung **54** (IR.:  $3550\text{ cm}^{-1}$ ), die sich zum Monoacetylderivat **55** verestern liess (IR.:  $1750\text{ cm}^{-1}$ ). Das NMR.-Spektrum von **55** (vgl. Fig. 4) zeigt neben den Singletten für die beiden tertiären Methylgruppen ( $\delta = 0,85$  und  $1,10$  ppm), sowie eine Acetylgruppe ( $\delta = 2,09$ ) auch das *AB*-Kopplungssystem des 12,13-Oxiranringes bei  $2,60$  und  $2,79$  ppm. Das 3,4-Epoxid andererseits verursacht ein Dublett bei  $3,54$  ppm (Proton an C-4,  $J = 3$ ), sowie ein doppeltes Dublett bei  $3,70$  mit  $J = 3$  und  $1$  cps. Das Proton an C-2 ergibt ein Dublett bei  $3,80$  ppm ( $J = 1$ ).

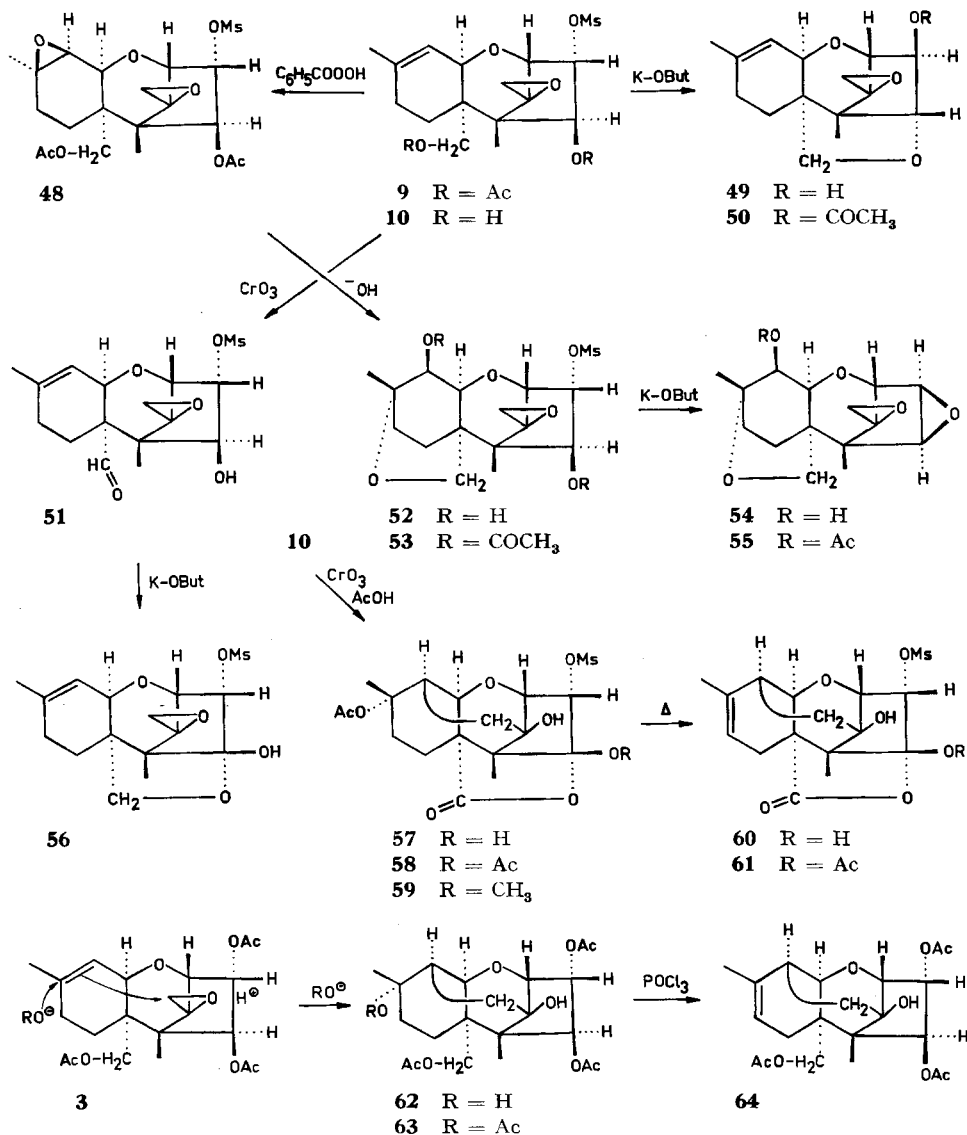
Eine analoge Reaktion haben kürzlich TOBLER & FOSTER [9a] durchgeführt. Durch Behandlung mit Alkali erhielten sie aus 2-*endo*-Brom-3-*exo*-hydroxy-norbornan das *exo*-2,3-Epoxynorbornan, während aus dem entsprechenden 2-*exo*-Brom-Isomeren Norcampher erhalten wurde.

Beim NMR.-Spektrum von **55** verdient die durch Doppelresonanz sichergestellte «long-range»-Kopplung zwischen den  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffen an C-7 und C-11 ( $J = 2$ ) spezielle Erwähnung. Die beiden Wasserstoffe befinden sich in quasi-äquatorialer Lage und erfüllen daher die für eine «long-range»-Kopplung notwendige Voraussetzung einer H—-Anordnung [10]. Durch den starren Bau der Molekel dürfte die schmale Bandenbreite der Signale verursacht werden. In den meisten Spektren der Verbindungen dieser Arbeit tritt das Dublett des Protons an C-11 stark ver-

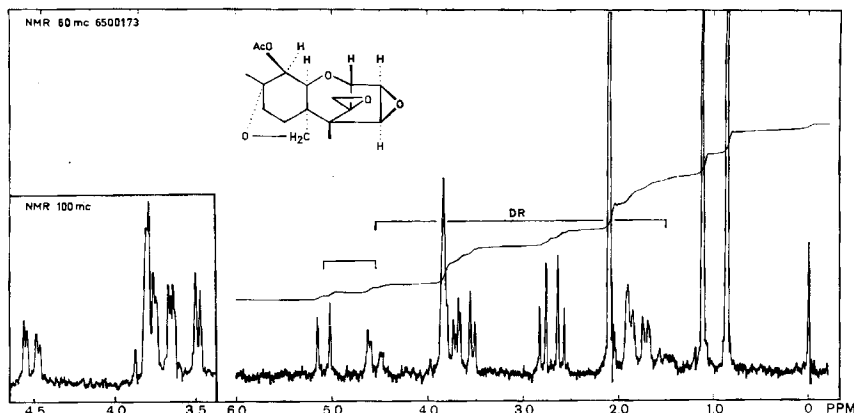
<sup>8)</sup> Diese Argumente genügen allerdings nicht, um die Konstitution **49a** auszuschliessen, obwohl hier die Protonen an C-2 und C-3 bei einem Winkel von ca.  $20^\circ$  eine Kopplungskonstante von 6–7 cps erwarten liessen und eine «long-range»-Kopplung zwischen C-2 und C-4 nicht in Frage käme.



## Schema 6



breitert auf, was ebenfalls auf die Kopplung mit dem  $\alpha$ -ständigen Proton an C-7, zum Teil aber auch mit einem Proton an C-15 zurückzuführen ist. Ein weiteres Beispiel dieser Art von Kopplung liefert das Diacetylderivat **53**. Auch hier koppelt das  $7\alpha$ -Proton mit einem Wasserstoff an C-11. Möglicherweise besteht noch eine Kopplung zwischen dem  $7\beta$ -Proton und einem Proton an C-15, da das eine Dublett des AB-Spektrums bei 4,02 ppm stark verbreiterte Signale aufweist. Wird in der Gegend der C-7-Protonen (1,6 ppm) eingestrahlt, so ist eine deutliche Verengung der Bandenbreite zu erkennen. Erwartungsgemäss ist deshalb bei den Produkten **57**, **58**, **61** und

Fig. 4. NMR.-Spektrum von **55** in Deuteriochloroform

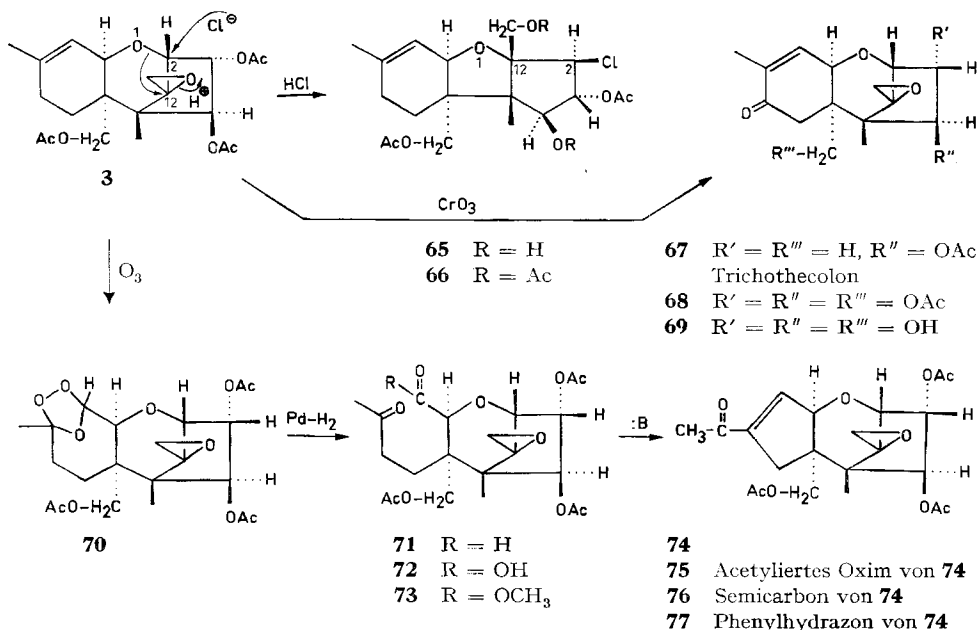
**63**, bei denen Ring B als Sessel vorliegt, das Proton an C-11 jeweils als scharfes Dublett sichtbar. Die sterischen Voraussetzungen für eine «long-range»-Kopplung sind hier nicht mehr gegeben.

Um die Reaktion (**10** → **49**) des intermediären 3,4-Epoxids mit der primären Hydroxylgruppe an C-15 zu umgehen, haben wir den Aldehyd **51**, der durch Oxydation mit  $\text{CrO}_3$ -Pyridin [11] in 50% Ausbeute erhalten werden konnte, mit Kalium-*t*-butylat umgesetzt. Dabei haben wir aber ein Produkt erhalten, dem wir die Struktur **56** zuordnen möchten. Während im IR. von **56** keine Carbonyl-Absorption mehr vorhanden ist, zeigt das NMR. nach wie vor die Signale der beiden Methylgruppen (C-14 und C-16), der Mesylgruppe, des C-10-Vinylprotons und des 12,13-Oxiranrings. Zwei Dublette bei  $\delta = 4,01$  und  $5,14$  mit  $J$  je 3,5 cps lassen sich den Protonen an C-2 und C-3 zuordnen. **56** liess sich mit Pyridin-Acetanhydrid bei  $25^\circ$  nicht acetylieren. Wir nehmen an, dass **56** durch Hydrid-Verschiebung (C-4 → C-15) und anschliessende Ketalisierung entstanden ist [12]. Andererseits entstand bei der Umsetzung von **19** mit Kalium-*t*-butylat ein komplexes Gemisch, in dem aber kein **56** nachgewiesen werden konnte. Vermutlich wurden vor allem Umlagerungsprodukte vom Typus B (vgl. Seite 968) gebildet.

Energische Oxydation von **10** mit  $\text{CrO}_3$ -Essigsäure ergab ein Produkt, dem wir die Konstitution **57** zuordnen, und das im IR. Banden bei  $3430$ ,  $3250$ ,  $1745$  und  $1705\text{ cm}^{-1}$  zeigt. Im NMR.-Spektrum (d-Pyridin) sind zwei tertiäre Methylgruppen, eine Acetyl- und eine Mesyloxygruppe nachweisbar. Die Dublette bei  $\delta = 6,08$  und  $4,71$  ( $J = 3$ ) können den Protonen an C-3 bzw. C-2, und das Dublett bei  $\delta = 4,32$  ( $J = 3,5$ ) dem Proton an C-11 zugeschrieben werden. **57** liess sich mit Pyridin-Acetanhydrid zu **58** acetylieren (IR.:  $1780$ ,  $1770$  (Schulter),  $1710\text{ cm}^{-1}$ ) oder mit Diazomethan zu **59** methylieren (IR.:  $1770$ ,  $1730\text{ cm}^{-1}$ ). Beim Erhitzen von **57** auf  $230^\circ$  im Hochvakuum entstand unter Abspaltung der tertiären Acetoxygruppe **60** (IR.:  $3600$ ,  $3500$ ,  $1770\text{ cm}^{-1}$ ), das sich zu **61** acetylieren liess. Letzteres weist im NMR. Singlette für eine tertiäre Methylgruppe ( $\delta = 1,17$ ), eine Acetylgruppe ( $\delta = 2,20$ ) und eine Mesylgruppe ( $\delta = 3,28$ ) auf. Ein Signal bei  $1,77\text{ ppm}$  ist der 16-Methylgruppe und ein breites Signal bei  $5,3\text{ ppm}$  dem Vinylproton an C-8 zuzuordnen. Die Wasserstoffe an C-2, C-3 und C-11 verursachen Dublette bei  $\delta = 4,27$ ,  $5,56$ ,  $3,99$  mit  $J = 3,5$ ,  $3,5$  und  $4,0$ . Die

Brückenbildung von C-10 nach C-13, die in analoger Weise auch am Di-O-acetylverrucarol (**15**) [4] beobachtet worden ist, liess sich ebenso an Triacetoxyscirpenol (**3**) vornehmen. Kochen von **3** mit Wasser gab das Dihydroxy-triacetylderivat **62**, welches sich bei 20° nicht acetylieren liess. Die eine tertiäre Hydroxylgruppe konnte mit  $\text{POCl}_3$  abgespalten werden, wobei **64** entstand. Letzteres Produkt wurde aus **3** auch beim zweistündigen Kochen in essigsaurer Lösung neben dem Anlagerungsprodukt **63** erhalten. Ebenfalls analog den Reaktionen von Verrucarol (**14**) [4], resp. Trichothecolon [13] liess sich Triacetoxyscirpenol (**3**) mit konz. Salzsäure unter Ringverengung zu **65** umlagern, das zum Tetraacetat **66** verestert werden konnte.

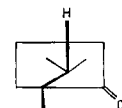
Schema 7



Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration haben wir uns auf rein physikalische Methoden gestützt. Die Rotationsdispersions-Kurven (vgl. Fig. 5) der beiden 4-Keto-Derivate 4-Dehydro-15-O-acetylverrucarol (**20**) und Dehydrororidin C (**43**) zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Kurve von D-(+)-Campher<sup>9)</sup>, der uns als Bezugsmodell gedient hat. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen zeigen die 3-Keto-Derivate **27** und **47** negative COTTON-Effekte.

Als weitere Methode haben wir das elegante Verfahren der asymmetrischen Synthese mit  $\alpha$ -Phenylbuttersäure-anhydrid nach HOREAU [14] beigezogen. Bei optischen Ausbeuten von 34–56% haben wir für Roridin C [4], 15-O-Acetylverrucarol (**17**) und Trichothecolon (**67**) [13] jeweils die (4*R*)-Konfiguration und für Diacetoxyscirpenol (**1**) bei 17% optischer Ausbeute die (3*R*)-Konfiguration gefunden. Sowohl die

<sup>9)</sup> Rotationsdispersion (Dioxan,  $c = 0,182$ , [M]): 325 nm: +2868° und 280 nm: -2605°. Um die Analogie zu unseren Produkten besser aufzeigen zu können, haben wir für den D-(+)-Campher die nebenstehende Schreibweise gewählt.



Rotationsdispersionen, als auch die nach HOREAU bestimmten Konfigurationen entsprechen der in dieser Arbeit verwendeten Schreibweise, welche somit die absolute Konfiguration dieser Verbindungen und damit von Verrucarol (**14**) [4], Roridin C [4] und Trichothecin [13], die alle durch chemische Umwandlungen miteinander verknüpft worden sind, darstellen dürfte.

Für 3 $\alpha$ -Mesyloxy-15-oxo-scirpen-4 $\beta$ -ol (**51**), das an C-4 die analoge Stereochemie wie Roridin C, 15-O-Acetylverrucarol (**17**) und Trichothecolon (**67**) aufweist und demzufolge die (4*S*)-Konfiguration zeigen sollte, haben wir aber experimentell die (4*R*)-Konfiguration gefunden. Es dürfte sich hier um eine Ausnahme von der Regel handeln.

Allerdings sind bisher ausschliesslich Substanzen vom Typ



untersucht worden, d. h. es befand sich jeweils eine Methylengruppe neben der sekundären Alkoholgruppe. Für Substanzen mit diesen Atomgruppierungen ist erst eine Ausnahme gefunden worden: Epi-isborneol ergibt bei 5% optischer Ausbeute die *R*-Konfiguration, wie sie für Epi-borneol erwartet und auch gefunden wurde (35% optische Ausbeute). Man nimmt an, dass die eine Methylgruppe

der Brücke solche sterische Einflüsse ausübt, dass die asymmetrische Synthese gestört wird<sup>10)</sup>. Ähnliche Überlegungen können auch für **51** angestellt werden.

**E. Ring A.** – Bevor uns die Struktur von Verrucarol (**14**) [4] bekannt war, haben wir auch einige Reaktionen im Ring A durchgeführt, die uns die Analogie mit Trichothecolon (**67**) aufzeigen sollten. So ergab die Oxydation von Triacetoxyscirpen (**3**) mit Butylchromat nach OPPENAUER [15] ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton (**68**) mit UV.-Absorptions-Maxima bei 227 nm ( $\log \epsilon = 3,90$ ) und 323,5 nm ( $\log \epsilon = 1,31$ ). Im NMR.-Spektrum von **68** zeigte das nach tiefem Feld ( $\delta = 6,58$ ) verschobene Proton an C-10 Kopplung mit der C-16-Methylgruppe (1,5 cps) und mit dem Proton an C-11 (5,5 cps). Auch hier ist zwischen dem C-11-Wasserstoff und dem  $\alpha$ -ständigen Wasserstoff an C-7 wieder eine «long-range»-Kopplung feststellbar. Im IR. absorbiert **68** u. a. bei 1730 (Acetat) und 1675  $\text{cm}^{-1}$  (Keton).

Die Ozonisierung von **3** ergab ein kristallines Ozonid (**70**), dessen katalytische Hydrierung zum Keto-aldehyd **71** führte (IR.: 2800, 1745 und 1720  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR.:  $\delta = 9,75$  ( $D/J = 1$ , Aldehydproton)). **71** liess sich einerseits mit  $\text{CrO}_3$  zur Ketosäure **72** oxydieren, andererseits mit Natriummethylat zum  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Fünfring-keton **74**

<sup>10)</sup> Persönliche Mitteilung von Herrn Prof. A. HOREAU, Collège de France, Paris, dem wir für diesen Hinweis bestens danken möchten.

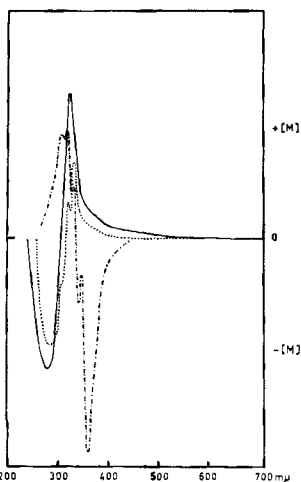


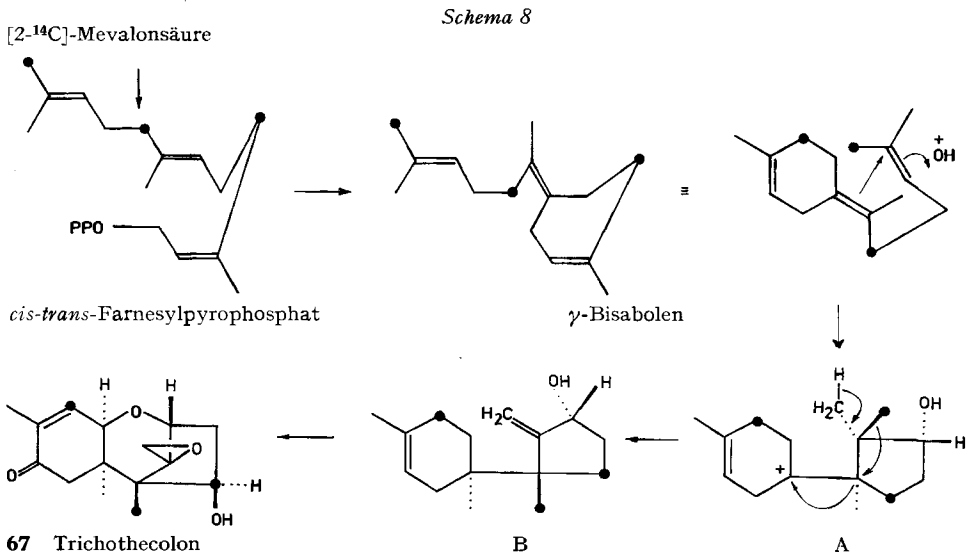
Fig. 5. Rotationsdispersionen in Dioxan

- a. D-(+)-Campher (—)
- b. 4-Dehydro-15-O-acetylverrucarol (**20**) (.....)
- c. 15-Acetoxy-3-oxo-scirpen (**27**) (-.-.-)

cyclisieren. Letzteres weist im UV. Maxima bei 226,5 nm ( $\log \epsilon = 3,92$ ) und 320 nm ( $\log \epsilon = 1,58$ ) und im IR. Banden bei 1730, 1665 und 1615  $\text{cm}^{-1}$  auf. **72** wurde als Methylester **73**, **74** als acetyliertes Oxim **75**, Semicarbazon **76** und Phenylhydrazon **77** charakterisiert.

**F. Biogenese.** – Im Lichte der nun gesicherten Strukturformeln für Trichothecolon (**67**), Verrucarol (**14**) und Diacetoxyscirpenol (**1**) drängt sich für die Biogenese dieser Verbindung eine rationale Hypothese auf, welche allerdings nur im Fall des Trichothecolons durch Abbau erhärtet worden ist [16].

Den Vorschlägen von ARIGONI [17] folgend, erhält man aus [2- $^{14}\text{C}$ ]-Mevalonsäure über *cis-trans*-Farnesylpyrophosphat durch stereospezifische Cyclisation via überbrückte Kationen ein  $\gamma$ -Bisabolen<sup>11)</sup>, und über das bicyclische Produkt A durch zwei 1,2-Verschiebungen von Methylgruppen das Zwischenprodukt B. Dieses sollte nun leicht durch Oxydation und Isomerisierung der Doppelbindung in die Endprodukte Trichothecolon (**67**), Verrucarol (**14**), bzw. Diacetoxyscirpenol (**1**) umgewandelt werden können. Dies würde der für Trichothecolon postulierten und durch Abbau wahrscheinlich gemachten Verteilung der Radioaktivität in den Kohlenstoffen C-4, C-10 und C-14 entsprechen [16].



### Experimenteller Teil

unter Mitarbeit von H. BUSER, H. GSCHWIND, A. KUNZ und A. TÓTH

Die Smp. wurden auf dem KOFLER-Block oder im evakuierten Röhrchen bestimmt und sind nicht korrigiert. – Substanzproben zur Messung der spezifischen Drehung, der UV-, IR- und NMR.-Spektren wurden 1 Std. bei 0,02 Torr/60–80° getrocknet. – Für die Analysen wurden die Substanzen bei der jeweils angegebenen Temperatur und Zeitdauer bei 0,01 Torr getrocknet. – Die UV.-Spektren wurden mit einem BECKMAN-Spektrophotometer, Modell DK 2, die IR.-Spektren mit einem PERKIN-ELMER-IR.-Zweistrahlenspektrophotometer, Modell 21 mit NaCl-Optik bzw. mit einem UNICAM SP. 200 und die NMR.-Spektren mit einem VARIAN-Spektrometer A-60 aufgenommen. – Zur Säulenchromatographie nach der Durchlaufmethode [18] diente, wo

<sup>11)</sup> Die Stereochemie von natürlichem  $\gamma$ -Bisabolen ist bisher noch nicht aufgeklärt worden.

nichts anderes vermerkt, Kieselgel MERCK der Korngrösse 0,2–0,5 bzw. 0,05–0,2 mm. Für die Dünnschichtchromatographie nach STAHL [19] wurde Kieselgel G als Adsorbens und Chloroform, das 0,5–15% Methanol enthielt, als Fließmittel verwendet. Die Flecke wurden durch  $J_2$ -Dämpfe oder mit dem Reagens nach ZAK [20] (0,1 g  $FeCl_3$  in 1 ml  $CH_3COOH$  ad 100 ml mit konz.  $H_2SO_4$ ) sichtbar gemacht. – Das  $CrO_3$ - $H_2SO_4$ -Reagens [21] ist aus 26,7 g  $CrO_3$ , 21,3 ml konz.  $H_2SO_4$  und Wasser ad 100 ml zusammengesetzt. – Übliche Aufarbeitung bedeutet Waschen der Extraktionslösung (Essigester, Äther, Chloroform, Methylenchlorid) mit Hydrogencarbonatlösung, 2N HCl (nur bei Anwesenheit basischer Reaktionspartner) und Wasser, Trocknen über  $Na_2SO_4$  und Eindampfen im Vakuum.

**Diacetoxyscirpenol (1):** 10 l einer Nährlösung (pro l 20 g Glucose, 2 g Pepton CUDAHY, 2 g Malzextrakt der SCHWEIZ FERMENT AG., 2 g Bacto-yeast Extrakt von Difco, 2 g  $KH_2PO_4$ , 2 g  $MgSO_4$ , 7  $H_2O$ , 1 g  $NH_4NO_3$ , 2,1 g  $NaNO_3$ , und entmineralisiertes Wasser) wurden mit einer Conidiensuspension von *Fusarium sambucinum*, Stamm ATCC 11 852, angeimpft und in einem Fermenter Typ FS 314 (NEW BRUNSWICK Co., USA) 30 Std. lang bei 27° unter Rühren (450 U/min) und Belüftung (5 l Luft/min) inkubiert. Das Mycel wurde auf einer Nutsche abgetrennt und das Kulturfiltrat mit dreimal je 5 l Essigester extrahiert. Die mit Wasser gewaschenen Extrakte wurden über  $Na_2SO_4$  getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (6,7 g) wurde in Methylenchlorid aufgenommen und mit 14 g Kieselgel versetzt. Dann wurde im Vakuum im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft und der bei 60°/0,02 Torr getrocknete Rückstand der Reihe nach einmal mit 30 ml Benzin (60–90°) und zweimal mit je 30 ml Essigester extrahiert. Die Essigester-Extrakte gaben aus Äther-Hexan 3,2 g Rohkristallisat. Zweimalige Kristallisation aus Methylenchlorid-Äther-Hexan lieferte 2,9 g Diacetoxyscirpenol (1) vom Smp. 162–164°.  $[\alpha]_D^{24} = -27^\circ$  ( $c = 1,28$  in Chloroform);  $[\alpha]_D^{23} = +20^\circ$  ( $c = 1,04$  in Aceton). Lit. [1]: Smp. 161–162°;  $[\alpha]_D^{19} = +20^\circ$  ( $c = 1,0$  in Aceton). UV.-Spektrum: Endabsorption (bei 192,5 nm ist  $\log \epsilon = 4,02$ ). IR.-Spektrum (vgl. Fig. 1): Banden u. a. bei 3420, 1735, 1680, 1250, 960  $cm^{-1}$  (KBr).

$C_{19}H_{26}O_7$  (366,4) Ber. C 62,3 H 7,2 O 30,6% Gef. C 62,1 H 7,1 O 30,3%

**Scirpentriol (2):** Eine Lösung von 102 mg Diacetoxyscirpenol (1) in 2 ml Methanol wurde mit 6 ml 0,3N NaOH versetzt und 15 Min. bei 20° stehengelassen. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf eine Säule von 6 g (feucht) Dowex-50 W ( $H^+$ -Form, aufgeschlämmt in Methanol-Wasser (1:4)) gegeben und mit 20 ml des gleichen Lösungsmittelgemisches nachgewaschen. Nach Eindampfen des Eluates im Vakuum verblieben 85 mg Rückstand, der an 4,2 g Kieselgel chromatographiert wurde. Mit Chloroform-Methanol-(19:1) liessen sich 72 mg eluieren, die im Hochvakuum bei 140° Badtemperatur sublimiert wurden. Kristallisation aus Essigester gab Scirpentriol (2) als farblose Kristalle vom Smp. 189–191° und  $[\alpha]_D^{24} = -10^\circ$  ( $c = 0,76$  in Chloroform). Lit. [1]: Smp. 193°;  $[\alpha]_D^{23} = 0 \pm 3^\circ$  ( $c = 1,27$  in Aceton). IR.-Spektrum: u. a. Banden bei 3350, 1662, 953  $cm^{-1}$  (KBr). Zur Analyse 2 Std. bei 100° getrocknet.

$C_{15}H_{22}O_6$  (282,3) Ber. C 63,8 H 7,9 O 28,3% Gef. C 63,6 H 7,7 O 28,0%

**3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,15-Triacetoxyscirpen (3):** 100 mg Diacetoxyscirpenol (1) wurden in 3 ml Pyridin und 2 ml Acetanhydrid gelöst und 18 Std. bei 20° stehengelassen. Der nach dem Eindampfen im Hochvakuum erhaltene Rückstand gab nach zweimaliger Umkristallisation aus Methanol farblose Kristalle vom Smp. 123–125°.  $[\alpha]_D^{23} = +25^\circ$  ( $c = 0,48$  in Chloroform);  $[\alpha]_D = +42^\circ$  ( $c = 1,05$  in Aceton). Lit. [1]: Smp. 124–125°;  $[\alpha]_D^{23} = +44^\circ$  ( $c = 1,0$  in Aceton). IR.-Spektrum: u. a. Banden bei 1733, 1250, 960  $cm^{-1}$  (Nujol). Zur Analyse 3 Std. bei 50° getrocknet.

$C_{21}H_{28}O_8$  (408,4) Ber. C 61,8 H 6,9% Gef. C 61,9 H 7,1%

**15-Acetoxyscirpen-3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -diol (4):** 4,51 g Diacetoxyscirpenol (1) wurden in 450 ml Methanol gelöst, mit 450 ml 1N  $NH_4OH$  versetzt und 4 Std. bei 25° stehengelassen. Nach Konzentration im Vakuum wurde das Gemisch mit Essigester extrahiert. Übliche Aufarbeitung lieferte 4,50 g Öl, das an 225 g Kieselgel chromatographiert wurde. Die mit Chloroform-Methanol-(49:1) eluierten Fraktionen 6–12 ergaben aus Äther-Hexan 1,15 g Ausgangsprodukt. Die Fraktionen 12–25 (2,4 g) lieferten nach Umlösen aus Äther-Hexan 2,07 g Kristalle vom Smp. 170–172°. IR.-Spektrum ( $CH_2Cl_2$ ): u. a. Banden bei 3600, 3440, 1730, 1670, 1240, 960  $cm^{-1}$ . Zur Analyse 3 Std. bei 90° getrocknet.  $C_{17}H_{24}O_6$  (324,4) Ber. C 63,0 H 7,5% Gef. C 63,0 H 7,5%

**4 $\beta$ -Acetoxyscirpen-3 $\alpha$ ,15-diol (5):** 200 mg Diacetoxyscirpenol (1) wurden in 30 ml 50-proz.  $H_2SO_4$  24 Std. bei 25° stehengelassen. Anschliessend verdünnte man mit 50 ml Wasser und extrahierte mit Chloroform. Übliche Aufarbeitung gab 89 mg Öl. Um das restliche Material ebenfalls



zurückzugewinnen, wurde die wässrige Phase dreimal mit einer Anionenaustauscherlösung [22] (10% Amberlite LA-2 in Chloroform) ausgeschüttelt. Die Chloroform-Lösung wurde mit Wasser nachgewaschen. Die wässrigen Phasen, eingedampft, ergaben weitere 113 mg Öl. Die Produkte wurden vereinigt und an 8 g Kieselgel (0,05–0,2 mm) chromatographiert, wobei mit Chloroform-Methanol-(49:1) 39 mg Öl eluiert wurden, das durch Sublimation bei 120° im Hochvakuum 14 mg kristallines Sublimat vom Smp. 75–80° lieferte. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 3550 (breit), 1705, 1670, 1240, 960  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_6$  (324,4) Ber. C 63,0 H 7,5 O 29,6% Gef. C 63,1 H 7,5 O 29,3%

*4 $\beta$ ,15-Diacetoxyscirpan-3 $\alpha$ -ol* (6): 120 mg Diacetoxyscirpenol (1) wurden in 15 ml Äthanol an 12 mg Pd/Kohle (10%) hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde filtriert und das Filtrat eingedampft. Man erhielt nach zweimaliger Umkristallisation aus Benzol-Heptan 119 mg Kristalle vom Smp. 147–149°. IR.-Spektrum (Nujol): u. a. Banden bei 3420, 1745, 1710  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 100° getrocknet.

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_7$  (368,4) Ber. C 61,9 H 7,7 O 30,4% Gef. C 61,9 H 7,8 O 30,0%

*Scirpan-3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,15-triol* (7): 95 mg Scirpentriol (2) wurden in 2 ml Äthanol an 12 mg Pd/Kohle (10-proz.) hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde die Lösung filtriert und eingedampft. Den Rückstand (95 mg) chromatographierte man an 6 g Kieselgel (0,05–0,2 mm), wobei mit Chloroform-Methanol-(24:1) 34 mg eines dünn-schichtchromatographisch einheitlichen Öls eluiert und anschließend aus Benzol lyophilisiert wurden. Das Produkt wurde nicht weiter charakterisiert. Acylierung mit Acetanhydrid in Pyridin ergab nach üblicher Aufarbeitung ein Produkt, das nach Misch-Smp., IR.-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm mit *3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,15-Triacetoxyscirpan* (8) identisch war.

*3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,15-Triacetoxyscirpan* (8): 115 mg *4 $\beta$ ,15-Diacetoxyscirpan-3 $\alpha$ -ol* (6) wurden in 2 ml Pyridin und 1 ml Acetanhydrid 2 Std. bei 40° stengelassen. Eindampfen im Vakuum ergab 116 mg Kristalle, die aus Äther-Hexan umkristallisiert bei 126–127° schmolzen. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) u. a. Banden bei: 1730, 1220, 960  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 70° getrocknet.

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_8$  (410,5) Ber. C 61,5 H 7,4 O 31,2% Gef. C 61,7 H 7,2 O 31,3%

*4 $\beta$ ,15-Diacetoxy-3 $\alpha$ -mesyloxy-scirpen* (9): 101 mg Diacetoxyscirpenol (1) wurden in 2 ml Pyridin gelöst, mit 1 ml Methansulfonylchlorid versetzt und 2 Std. bei 25° stengelassen. Das durch Einengen im Hochvakuum bei 40° erhaltene Reaktionsprodukt gab nach üblicher Aufarbeitung 186 mg Öl, das an 5,4 g Kieselgel chromatographiert wurde. Mit Chloroform-Methanol-(99:1) eluierte man 151 mg Kristalle, die nach Umkristallisation aus Benzol-Heptan bei 128–131° schmolzen. Eine isomorphe Kristallform zeigte Smp. 160–161°. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 1735, 1365, 1180, 965  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 80° getrocknet.

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_9\text{S}$  (444,5) Ber. C 54,0 H 6,4 S 7,2% Gef. C 53,9 H 6,5 S 7,1%

*3 $\alpha$ -Mesyloxyscirpen-4 $\beta$ ,15-diol* (10): 150 mg Mesylat 9 wurden in 15 ml 2-proz. methanolischer Kalilauge 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in Chloroform aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Umkristallisation aus Methylenchlorid-Hexan ergab 86 mg Kristalle vom Smp. 121–122°. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 3600, 1675, 1360, 1175, 965  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 3 Std. bei 70° getrocknet.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{S}$  Ber. C 53,3 H 6,7 O 31,1 S 8,9%  
(360,5) Gef. „ 53,6 „ 6,5 „ 31,3 „ 9,0%

*Hydroxydiacetyl-Derivate* 11: Die Lösung von 200 mg *3 $\alpha$ -Mesyloxyscirpen-4 $\beta$ ,15-diol* (10) in 10 ml Dioxan wurde mit 200 mg  $\text{LiAlH}_4$  18 Std. bei 50° stengelassen. Das überschüssige  $\text{LiAlH}_4$  wurde dann mit Essigester zersetzt. Anschließend goss man das Gemisch unter Rühren auf 20 ml eiskalte 2N HCl und extrahierte mit Essigester. Übliche Aufarbeitung lieferte 141 mg Rohprodukt, das 2 Std. bei 40° mit 2 ml Pyridin und 1 ml Acetanhydrid behandelt wurde. Eindampfen der Lösung lieferte 186 mg Öl, das an 5 g Kieselgel (0,05–0,20 mm) chromatographiert wurde. Mit Chloroform eluierte man 22 mg Produkt, das nach Kristallisation aus Aceton-Hexan bei 144–147° schmolz. IR.-Spektrum (KBr); u. a. Banden bei 3550, 1715 (breit), 1675, 1255  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 70° getrocknet.

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_6$  (352,4) Ber. C 64,8 H 8,0 O 27,2% Gef. C 64,7 H 8,0 O 27,1%

Dieses Produkt war nach Misch-Smp., IR.-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm mit dem aus Di-O-acetylverrucarol (15) durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  und anschließende Acetylierung erhaltenen Produkt [4] identisch.

**Tetrol 12:** 363 mg Diacetoxy-scirpenol (**1**), in 100 ml Äther gelöst, wurden 2 Std. mit 353 mg  $\text{LiAlH}_4$  unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten zersetzte man das überschüssige  $\text{LiAlH}_4$  mit Essigester, goss unter Rühren auf 25 ml eiskalte 2N HCl und extrahierte das Gemisch über Nacht kontinuierlich mit Essigester. Der Extrakt lieferte 220 mg Kristalle, die nach Umkristallisation aus Aceton bei 226–228° schmolzen. IR.-Spektrum (KBr): u. a. Banden bei 3350 (breit), 1675  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 100° getrocknet.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_5$  (284,3) Ber. C 63,4 H 8,5 O 28,1% Gef. C 63,2 H 8,3 O 28,3%

**Triacetylderivat 13:** 84 mg Tetrol **12** wurden in 2 ml Pyridin und 1,5 ml Acetanhydrid über Nacht bei 20° stehengelassen. Dann wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Man erhielt mit Chloroform-Methanol-(49:1) 101 mg Eluat, das nach Kristallisation aus Äther-Hexan bei 79–84° schmolz. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 3550, 1730, 1675, 1230  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 3 Std. bei 50° getrocknet.

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_8$  (410,5) Ber. C 61,5 H 7,3 O 31,2% Gef. C 61,7 H 7,2 O 31,5%

**4-O-Acetylverrucarol (16) und 15-O-Acetylverrucarol (17):** Zur Lösung von 1 g Verrucarol (**14**) in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 2 ml Pyridin wurde bei 0° während 20 Min. eine Lösung von 0,3 ml  $\text{CH}_3\text{COCl}$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zuge tropft. Nach 7,5 Std. bei 20° ergab übliche Aufarbeitung 1,1 g Rückstand, der an 55 g Kieselgel chromatographiert wurde. Die mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -(99:1) eluierten Fraktionen (je 10 ml) 13–18 gaben 99 mg amorphes, aber dünnschichtchromatographisch einheitliches 4-O-Acetylverrucarol (**16**). IR.-Spektrum (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 3600, 3500, 1720, 1670, 1230, 970  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Fraktionen 19–22 enthielten ein Gemisch und die Fraktionen 23–48 (314 mg) gaben aus Äther 206 mg krist. 15-O-Acetylverrucarol (**17**) vom Smp. 147–149°.  $[\alpha]_D^{20} = -46,5^\circ$  ( $c = 0,51$  in Chloroform). IR.-Spektrum (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 3600, 1730, 1670, 1240, 960  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 4 Std. bei 80° getrocknet.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_5$  (308,4) Ber. C 66,2 H 7,9 O 25,9% Gef. C 66,6 H 8,0 O 25,8%

Mit Methylchlorid-Äthanol-(98:2) wurden noch 409 mg Verrucarol (**14**) eluiert.

**15-Acetoxy-3 $\alpha$ -mesyloxy-scirpen-4 $\beta$ -ol (18):** 500 mg Mesylat **9** wurden in 25 ml Methanol gelöst, mit 10 ml 1N  $\text{NH}_3$  versetzt und 48 Std. bei 25° stehengelassen. Dann goss man auf Wasser, extrahierte mit Chloroform und arbeitete wie üblich auf. Das Reaktionsgemisch (408 mg) wurde an 12 g Kieselgel chromatographiert, wobei mit Chloroform-Methanol-(99:1) 161 mg eines Produktes eluiert wurden, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylchlorid-Äther bei 194–196° schmolz. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 3560, 1740, 1370, 1180, 970  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 70° getrocknet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{S}$  Ber. C 53,7 H 6,5 O 31,8 S 8,0%  
(402,5) Gef. „ 53,5 „ 6,5 „ 31,5 „ 8,1%

**15-Acetoxy-3 $\alpha$ -mesyloxy-4-oxo-scirpen (19):** 1,20 g **18**, in 40 ml Aceton gelöst, wurden mit 3,34 ml  $\text{CrO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Reagens 45 Min. bei 25° stehengelassen. Dann goss man das Gemisch auf Wasser und extrahierte mit Chloroform. Übliche Aufarbeitung lieferte 1,0 g Extrakt, der nach zweimaliger Umkristallisation aus Aceton-Hexan bei 186–190° schmolz. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 1760, 1745, 1375, 1185, 965  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 70° getrocknet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{S}$  Ber. C 54,0 H 6,0 O 32,0 S 8,0%  
(400,4) Gef. „ 54,2 „ 6,1 „ 31,8 „ 8,0%

**15-O-Acetyl-4-dehydroverrucarol (20):** Zur Lösung von 60 mg 15-O-Acetylverrucarol (**17**) in 15 ml abs. Aceton wurden unter Rühren 0,06 ml  $\text{CrO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Reagens getropft. Nach 5 Min. bei 20° wurde mit 0,5 ml Äthanol versetzt, noch 3 Min. gerührt und dann mit 60 ml Wasser verdünnt. Extraktion mit dreimal 50 ml Äther und übliche Aufarbeitung gab 60 mg Rückstand, der an 8 g Kieselgel chromatographiert wurde. Mit Methylchlorid liessen sich 49 mg dünnschichtchromatographisch reines **20** eluieren, das sich aber nicht kristallisieren liess. IR.-Spektrum (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 1730, 1670, 1230, 960  $\text{cm}^{-1}$ . Rotationsdispersion (vgl. Fig. 5) (Dioxan,  $c = 0,240$ ,  $[\text{M}]$ ): 335 nm: + 3060°; 320 nm: + 1468°; 286 nm: – 4202°.

**Oxydation von Scirpentriol (2) resp. 15-Acetoxy-scirpen-3 $\alpha$ , 4 $\beta$ -diol (4) mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ .** – a) *Analytische Versuche:* Beispiel: 75,2 mg Scirpentriol (**2**) wurden in 7 ml Stammlösung (ca. 2 g  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in 50 ml Eisessig) gelöst und die Lösung mit Eisessig auf 10 ml aufgefüllt. In zeitlichen Abständen wurde je 1 ml entnommen, mit 5 ml Eisessig und 10 ml Wasser verdünnt, mit ca. 1 g KJ und 0,2 g

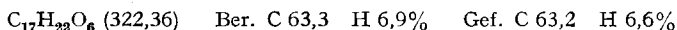
Thyoden versetzt und schnell mit 0,02N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert. In einem Teil der Versuche wurde der Eisessig durch Chloroform ersetzt. Resultate s. Tabelle 2.

Tabelle 2. *Oxydation von 2 und 3 mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$* 

Substanz	in Eisessig		in Chloroform	
	Zeit in Min.	Verbrauch an $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in Mol	Zeit in Min.	Verbrauch an $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in Mol
Scirpentriol (2)	25	0,11	110	0,18
	110	0,13	260	0,27
	327	0,15	450	0,63
	1400	0,14	1410	0,88
15-Acetoxy-scirpen-3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -diol (4)	30	0,00	110	0,12
	240	0,00		
	1400	0,02	1410	0,11

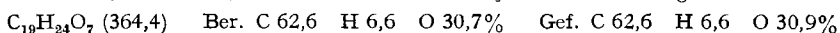
b) *Präparativer Versuch mit Scirpentriol (2)*: Eine Suspension von 500 mg Scirpentriol in 100 ml Chloroform wurde mit einer Lösung von 700 mg  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in Chloroform versetzt und  $4\frac{1}{2}$  Std. bei 20° gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde filtriert, der Rückstand mit Chloroform ausgewaschen und das Filtrat mit Chloroform extrahiert. Übliche Aufarbeitung der Chloroform-Phasen gab 400 mg, die an 20 g Kieselgel chromatographiert wurden. Mit Chloroform-Methanol (99:1) liessen sich 109 mg Oxydationsprodukt **21** isolieren. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 3500, 1080, 1000, 960, 920  $\text{cm}^{-1}$ .

c) *Acetylierung von 21 zu 22*: Die Lösung von 46 mg **21** in 2 ml Pyridin und 1 ml Acetanhydrid wurde 1 Std. auf 80° erwärmt. Nach Eindampfen im Vakuum und Aufnahme des Rückstandes in Chloroform gab übliche Aufarbeitung 50 mg. Kristallisation aus Äther-Pentan lieferte farblose Kristalle **22** vom Smp. 149–152°. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 1740, 1670, 1000, 960, 920  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 4 Std. bei 70° getrocknet.



d) *Oxydation von 21 zu 23*: 100 mg **21** und 54 mg  $\text{CrO}_3$  wurden in 10 ml Dimethylformamid, das drei Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthielt, gelöst. Nach 17 Std. Stehen der Lösung bei 20° ergab Verdünnen mit Chloroform und übliche Aufarbeitung 70 mg Produkt, das an 4 g Kieselgel chromatographiert wurde. Chloroform-Methanol (99:1) eluierten 45 mg, die nochmals durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt wurden, wobei 20 mg reines **23** erhalten wurde, das aber nicht kristallisiert werden konnte. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 1740, 1670, 1080, 990, 960, 920  $\text{cm}^{-1}$ .

*4 $\beta$ ,15-Diacetoxy-3-oxo-scirpen (24) und Aldehydösäure 30*: 6,11 g Diacetoxy-scirpenol (**1**) wurden in 500 ml 90-proz. Essigsäure gelöst und in der Kälte mit einer Lösung von 6,11 g  $\text{CrO}_3$  in 500 ml 90-proz. Essigsäure behandelt. Man liess das Reaktionsgemisch  $2\frac{1}{2}$  Std. bei 8° stehen, goss anschliessend auf 1 l Eiswasser und extrahierte dreimal mit Chloroform. Die Chloroformlösung wurde dreimal mit 1N Kaliumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Es resultierten 3,58 g Neutralteil, der nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methylchlorid-Äther 1,04 g Keton **24** vom Smp. 161–162° ergab. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 1760, 1735, 1670, 1240, 960  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 80° getrocknet.



Die Hydrogencarbonat-Lösungen wurden unter Rühren mit 80 ml konz. HCl gegen Kongorot angesäuert, mit Chloroform extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand (2,53 g) schmolz nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff bei 82–87° und wurde als Aldehydösäure **30** identifiziert. IR.-Spektrum (KBr): u. a. Banden bei 3400, 1735, 1715, 1625, 1230, 975  $\text{cm}^{-1}$ . Die Kristalle hielten auch nach längerem Trocknen hartnäckig Lösungsmittel zurück, und es konnte keine stimmende Analyse erhalten werden.

*Methylester 31*: 202 mg Aldehydösäure **30** wurden mit Diazomethan verestert. Der resultierende Methylester **31** konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):

u. a. Banden bei 2720, 1730, 1710 (Schulter), 1670, 1240  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 3 Std. bei 90° getrocknet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_7$  (352,4) Ber. C 61,4 H 6,9 O 31,8% Gef. C 61,2 H 6,7 O 31,6%

**Semicarbazon 32**: Die Lösung von 240 mg Methylester **31** in 4 ml Methanol und 3 ml Wasser wurde mit 250 mg Semicarbazid-hydrochlorid und 350 mg Natriumacetat versetzt. Nach 2 $\frac{1}{2}$  Std. bei 70° wurde wie üblich aufgearbeitet, wobei aus Methanol 37 mg Semicarbazon **32** vom Smp. 211–213° resultierten. Zur Analyse 2 Std. bei 110° getrocknet.

$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{N}_3$  Ber. C 55,7 H 6,6 O 27,4 N 10,3%  
(409,4) Gef. „ 55,8 „ 6,5 „ 27,3 „ 10,2%

**Oxim 25**: 200 mg Keeton **24** und 200 mg Hydroxylamin-hydrochlorid wurden in 10 ml Alkohol und 1 ml Pyridin 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Eindampfen der Reaktionslösung und Kristallisation des Rückstandes aus Methanol lieferte 91 mg Oxim **25** vom Smp. 191–195°. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 3570, 3350, 1735, 1675, 1240  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 100° getrocknet.

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{N}$  (379,4) Ber. C 60,1 H 6,6 N 3,7% Gef. C 59,9 H 6,5 N 3,6%

**Acetyliertes Oxim 26**: 100 mg Oxim **25** wurden in 2 ml Pyridin und 1 ml Acetanhydrid über Nacht bei 20° acetyliert. Anderntags dampfte man die Reaktionslösung ein und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel, wobei 56 mg kristallisierendes Material eluiert wurde, das aus Äther-Hexan umkristallisiert bei 150–155° schmolz. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 1770, 1730, 1240  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 3 Std. bei 70° getrocknet.

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}$  (421,4) Ber. C 59,8 H 6,5% Gef. C 59,9 H 6,3%

**15-Acetoxy-3-oxo-scirpen (27)**. – a) **Aus 4 $\beta$ ,15-Diacetoxy-3-oxo-scirpen (24)**: 190 mg **24** und 500 mg Zn-Staub wurden in 6 ml Eisessig 3 $\frac{1}{2}$  Std. bei 25° geschüttelt. Dann filtrierte man durch Celit, dampfte das Lösungsmittel im Vakuum ab und chromatographierte den Rückstand (157 mg) an 5 g Kieselgel. Mit Chloroform wurden 29 mg Kristalle eluiert, die nach Umkristallisation aus Äther bei 170–171° schmolzen. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 1745, 1725, 1670, 1235, 960  $\text{cm}^{-1}$ . Rotationsdispersion (vgl. Fig. 5) (Dioxan,  $c = 0,401$ , [M $\lambda$ ]): 350 nm: – 8717°; 335 nm: – 3374°; 325 nm: + 2909°; 314 nm: + 5202°; 303 nm: + 5061°. Zur Analyse 2 Std. bei 80° getrocknet.  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5$  (306,4) Ber. C 66,6 H 7,2% Gef. C 66,7 H 6,9%

b) **Aus 3-Oxoscirpen-15-ol (28)**: 50 mg **28** wurden in 2 ml Pyridin und 1 ml Acetanhydrid 18 Std. bei 25° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung lieferte 41 mg Kristalle, die nach Umkristallisation aus Äther-Hexan bei 154–162° schmolzen. Auf Grund von IR.-Spektrum, Misch-Smp. und Dünnschichtchromatogramm war dieses Produkt identisch mit 15-Acetoxy-3-oxo-scirpen (**27**).

**3-Oxoscirpen-15-ol (28)**. – a) **Aus 15-Acetoxy-3-oxo-scirpen (27)**: 70 mg **27** wurden in 10 ml Methanol gelöst und mit 6 ml 1N NaOH versetzt. Nach zweistündigem Stehen bei 25° wurde mit Wasser verdünnt, mit Chloroform extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Aus Aceton-Äther resultierten 48 mg 3-Oxo-scirpen-15-ol (**28**) vom Smp. 171–175°. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 3600, 1740, 1670, 970  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 3 Std. bei 80° getrocknet.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (264,3) Ber. C 68,2 H 7,6% Gef. C 67,9 H 7,7%

b) **Aus 15-Acetoxy-3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -dimesyloxy-scirpen (29)**: Zu einer Lösung von 70 mg Na in 7 ml Methanol wurden 100 mg **29** gegeben. Darauf wurde 2 Std. unter Rückfluss gekocht und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt. Extraktion der wässrigen Lösung mit Chloroform und übliche Aufarbeitung lieferte 70 mg kristallines Produkt, das nach Umkristallisieren aus Methylchlorid-Äther bei 168–172° schmolz; nach IR.-Spektrum, Smp., Mischprobe und Dünnschichtchromatogramm identisch mit 3-Oxo-scirpen-15-ol (**28**).

**15-Acetoxy-3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -dimesyloxy-scirpen (29)**: 250 mg 15-Acetoxy-scirpen-3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -diol (**4**) liess man in 3 ml Pyridin 18 Std. bei 25° mit 0,5 ml Methansulfonylchlorid reagieren. Dann goss man auf Eis, extrahierte mit Chloroform und arbeitete wie üblich auf. Das Produkt (240 mg) wurde aus Methylchlorid-Äther umkristallisiert. Smp. 159–160°. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 1735, 1375, 1180, 970  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 80° getrocknet.

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{S}_2$  (480,6) Ber. C 47,4 H 6,0% Gef. C 47,2 H 5,7%

**Hemiacetal 33**: Die Lösung von 154 mg Methylester **31** in 15 ml Methanol wurde mit 15 ml 2N NaOH über Nacht bei 25° stehengelassen. Extraktion der Reaktionslösung mit Essigester lieferte 4 mg Neutralteil. Die wässrige Schicht wurde mit verd. HCl angesäuert und mit Essigester

extrahiert. Übliche Aufarbeitung ergab 110 mg Kristalle, die nach mehrmaligem Umlösen aus Aceton-Hexan unter Zersetzung bei 156–158° schmolzen. IR.-Spektrum (KBr): u. a. Banden bei 3420, 1745, 1670  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 80° getrocknet.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (296,3) Ber. C 60,8 H 6,8 O 32,4% Gef. C 60,7 H 6,9 O 32,2%

**Hemiacetal-methylester 34**: 185 mg Hemiacetal **33** wurden in einem Gemisch von 2 ml Dioxan und 5 ml Äther gelöst und mit Diazomethan behandelt. Zweimaliges Umlösen des Reaktionsproduktes aus Äther-Hexan lieferte 115 mg Kristalle vom Smp. 148–150°. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 3400, 1725, 1670, 955  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 70° getrocknet.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6$  (310,3) Ber. C 61,9 H 7,2 O 30,9% Gef. C 61,6 H 7,2 O 30,6%

**Acetylierter Hemiacetal-methylester 35**: 40 mg Hemiacetal-methylester **34** wurden in 1 ml Pyridin und 0,5 ml Acetanhydrid über Nacht bei 25° acetyliert. Eindampfen der Reaktionslösung im Hochvakuum bei 40° lieferte Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Äther-Hexan bei 114–115° schmolzen. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 1730, 1670  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 60° getrocknet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_7$  (352,4) Ber. C 61,4 H 6,9 O 31,8% Gef. C 61,2 H 6,9 O 31,5%

**$\gamma$ -Lacton 36**: Die Lösung von 50 mg **34** in 1 ml Pyridin wurde zu einer Suspension von 50 mg  $\text{CrO}_3$  in 1 ml Pyridin gegeben. Nach 18 Std. bei 25° wurde das Gemisch in Chloroform aufgenommen und diese Lösung mit 2N HCl, ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Übliche Aufarbeitung lieferte 21 mg Kristalle, die, aus Äther-Hexan umkristallisiert, bei 127–130° schmolzen. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 1770, 1735, 1670, 970  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 50° getrocknet.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (308,3) Ber. C 62,3 H 6,5 O 31,1% Gef. C 62,6 H 6,31,4 O 6%

**Tetrol 37**: 1,27 g Methylester **31**, in 300 ml abs. Äther gelöst, wurden zwei Std. mit 1,4 g  $\text{LiAlH}_4$  unter Rückfluss gekocht. Dann wurden unter Kühlen langsam 50 ml Aceton zugetropft und das Gemisch anschliessend auf 150 ml eiskalte 2N HCl gegossen. Durch Zufügen von 2N NaOH wurde das pH auf 3 erhöht. Dann wurde das Gemisch 5 Std. kontinuierlich mit Essigester extrahiert. Man erhielt 850 mg Extrakt, der an 100 g Kieselgel chromatographiert wurde. Chloroform-Äthanol-(19:1) eluierten 420 mg krist. Material, das nach Umkristallisation aus Aceton-Hexan bei 159–160° schmolz. IR.-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ): u. a. Banden bei 3600, 3450, 1670  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 70° getrocknet.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$  (286,4) Ber. C 62,9 H 9,2 O 27,9% Gef. C 62,7 H 9,3 O 28,1%

**Tri-acetylderivat 38**: Eine Lösung des Tetrols **37** in Pyridin-Acetanhydrid wurde 16 Std. bei 25° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab nur amorphes, aber dünnschichtchromatographisch einheitliches Produkt. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 3600, 1725, 1240  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 15 Std. bei 20° getrocknet.

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_8$  (412,5) Ber. C 61,1 H 7,9 O 31,0% Gef. C 60,9 H 7,8 O 31,2%

**$\delta$ -Lacton 39**: Zu 1,80 g  $\text{NaBH}_4$  in 40 ml Diglyme wurden unter Kühlen im Verlauf von 2 Min. 2,00 g Aldehydosäure **30** in 40 ml Diglyme getropft. Nach weiteren 15 Min. versetzte man mit 20 ml Aceton, goss das Gemisch in ca. 50 ml eiskalte 2N HCl, extrahierte das Ganze mit Essigester und arbeitete wie üblich auf. Der Rückstand wurde im Hochvakuum völlig eingedampft und dann erneut in Essigester gelöst, mit 1N  $\text{KHCO}_3$  ausgeschüttelt und aufgearbeitet. Man erhielt 0,99 g kristallinen Neutralteil, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol bei 228–229° schmolz. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 1735, 1670, 1230, 960  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 3 Std. bei 70° getrocknet.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6$  (322,4) Ber. C 63,3 H 6,9 O 29,8% Gef. C 63,4 H 6,9 O 29,5%

**$\gamma$ -Lacton 40**: 615 mg  $\delta$ -Lacton **39** wurden in 30 ml Methanol gelöst und mit 30 ml 1N NaOH versetzt. Nach 30 Min. bei 25° säuerte man mit ca. 10 ml konz. HCl gegen Kongorot an, extrahierte mit Essigester und arbeitete wie üblich auf. Das Reaktionsprodukt (587 mg) wurde darauf in 50 ml Aceton mit 1,35 ml  $\text{CrO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung versetzt (vgl. Einleitung zum experimentellen Teil). Man liess 2 Std. bei Zimmertemperatur stehen, goss auf ca. 50 g Eis, extrahierte mit Chloroform und arbeitete wie üblich auf. Die resultierende Säure (580 mg) wurde direkt mit Diazomethan zum  $\gamma$ -Lacton **40** verestert, wobei aus Methylenchlorid-Hexan Kristalle vom Smp. 192–193° erhalten wurden. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 1750 (breit), 1720, 1670  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 80° getrocknet.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (308,3) Ber. C 62,3 H 6,5 O 31,1% Gef. C 62,5 H 6,8 O 30,9%

*3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,15*-Trimesyloxyscirpen (**41**): 126 mg Scirpen-3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,15-triol (**2**) wurden in 3 ml Pyridin gelöst, in der Kälte mit 1,5 ml Methansulfonylchlorid versetzt und 48 Std. bei 5° stehengelassen. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen, mit 10 ml 2*N* HCl angesäuert, mit Essigester extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Das resultierende Öl (272 mg) chromatographierte man an 27 g Kieselgel, wobei mit Chloroform-Methanol-(99:1) 159 mg kristallines Material eluiert wurde; nach Umkristallisation aus Methylenchlorid-Methanol Smp. 148–150°. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 1370, 1180, 965 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse 2 Std. bei 80° getrocknet.

C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>11</sub> S <sub>3</sub>	Ber. C 41,9	H 5,5	O 34,1	S 18,6%
(516,6)	Gef. „ 41,8	„ 5,4	„ 34,1	„ 18,5%

*15-Mesyloxy-3-oxo-scirpen* (**42**). – a) *Aus 3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,15*-Trimesyloxyscirpen (**41**): Eine Lösung von 140 mg Na in 14 ml Methanol wurde mit 200 mg **41** versetzt und 90 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert. Übliche Aufarbeitung lieferte 140 mg Produkt, das durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt wurde. Das resultierende Produkt war amorph. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 1745, 1665, 1360, 1170, 960 cm<sup>-1</sup>.

b) *Aus 3-Oxoscirpen-15-ol* (**28**): 40 mg **28** wurden in 1 ml Pyridin während 18 Std. bei 25° mit 0,3 ml Methansulfonylchlorid zur Reaktion gebracht. Übliche Aufarbeitung gefolgt von präparativer Dünnschichtchromatographie des Rohproduktes lieferte 20 mg amorphes Produkt, das auf Grund von Dünnschichtchromatogramm und IR.-Spektrum als *15-Mesyloxy-3-oxo-scirpen* (**42**) identifiziert wurde.

*Dehydrororidin C* (**43**): Zur Lösung von 88 mg Roridin C in 15 ml abs. Aceton wurden unter Rühren 0,11 ml CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Reagens getropft. Nach 5 Min. bei 20° wurden 0,5 ml Äthanol und nach weiteren 3 Min. 60 ml Wasser zugefügt. Extraktion mit Äther und übliche Aufarbeitung gab 100 mg, die an 10 g Kieselgel chromatographiert wurden. Mit Benzol-Methylenchlorid-(1:1) liessen sich 76 mg isolieren, die nach zweimaliger Kristallisation aus Äther-Pentan 47 mg **43** in farblosen Prismen vom Smp. 153–154° gaben. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) u. a. Banden bei 1740, 1670, 960 cm<sup>-1</sup>. Rotationsdispersion (Dioxan, *c* = 0,226, [M]): 335 nm: +2232°; 320 nm: +360°; 280 nm: ca. –4000°.

*15-Jodo-3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -dimesyloxy-scirpen* (**44**): Die Lösung von 2,50 g *3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,15*-trimesyloxyscirpen (**41**) und 5,60 g NaJ in 100 ml Aceton wurde in einem Autoklaven 60 Std. auf 110° gehalten. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch in Chloroform aufgenommen und das Ganze mit 1*N* Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und mit Wasser gewaschen. Trocknen und Eindampfen der organischen Schicht lieferte 2,95 g Rückstand, der aus Äther-Pentan umkristallisiert 2,51 g Jodid **44** vom Smp. 90–92° ergab.

*3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -Dimesyloxyscirpen* (**45**) und *Dimerisationsprodukt* **46**: 2,51 g Jodverbindung **44** wurden in 45 ml Alkohol gelöst und mit 7,5 g Zn-Pulver 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde filtriert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Übliche Aufarbeitung lieferte 1,80 g Öl, das an 90 g Kieselgel chromatographiert wurde. Mit Chloroform-Methanol-(199:1) wurden 1,04 g *3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -Dimesyloxyscirpen* (**45**) erhalten, das nach Umkristallisation aus Äther-Hexan bei 152–155° schmolz. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 1665, 1365, 1175, 960 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse 3 Std. bei 80° getrocknet.

C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	Ber. C 48,3	H 6,2	O 30,3	S 15,2%
(422,5)	Gef. „ 48,6	„ 6,2	„ 30,2	„ 15,0%

Aus obigem Chromatogramm wurden mit Chloroform-Methanol-(99:1) ausserdem 218 mg Dimerisationsprodukt **46** eluiert; nach Umkristallisation aus Aceton-Hexan Smp. 193–195° (Zers.). IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 1360, 1170, 960 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse 3 Std. bei 120° getrocknet.

C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> O <sub>18</sub> S <sub>4</sub>	Ber. C 48,4	H 6,0	S 15,2%	M.-G. 843,0
	Gef. „ 48,4	„ 5,8	„ 15,1%	„ 846 (thermoelektrisch)

*3-Oxo-scirpen* (**47**): Eine Lösung von 70 mg Na in 7 ml Methanol wurde mit 100 mg *3 $\alpha$ ,4 $\beta$ -Dimesyloxyscirpen* (**45**) versetzt, 2 Std. unter Rückfluss gekocht, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert. Der nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Rückstand (62 mg) kristallisierte aus Äther-Petroläther. Smp. 146–148°. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 1745, 1670, 955 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse 3 Std. bei 60° getrocknet. Rotationsdispersion (Dioxan, *c* = 0,215, [M]): 350 nm: –8912°; 337 nm: –3332°; 328 nm: +3100°; 316 nm: +5192°; 305 nm: +4960°.

C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> (248,3)	Ber. C 72,6	H 8,1	O 19,3%	Gef. C 72,5	H 8,2	O 19,6%
--	-------------	-------	---------	-------------	-------	---------

**4 $\beta$ ,15-Diacetoxy-3 $\alpha$ -mesyloxy-10 $\beta$ ,11 $\beta$ -oxidoscirpan (48)**: Eine Lösung von ca. 2,2 g Perbenzoesäure in 250 ml Chloroform wurde mit 2,5 g **4 $\beta$ ,15-Diacetoxy-3 $\alpha$ -mesyloxy-scirpen (9)** versetzt und 96 Std. bei 25° stehengelassen. Anschliessend filtrierte man das Gemisch durch Alox, nahm das Eluat in Chloroform auf und wusch die organische Phase nacheinander mit 5-proz. NaJ-, 5-proz. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, 2N Sodalösung und Wasser. Nach üblicher Aufarbeitung und Umkristallisation des erhaltenen Produktes aus Methylenchlorid-Hexan resultierten 2,2 g kristallines Epoxid **48** vom Smp. 198–210°. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 1730, 1360, 1230, 1170, 960 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse 2 Std. bei 80° getrocknet.

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>S (460,5) Ber. C 52,2 H 6,1 O 34,7 S 7,0% Gef. C 52,2 H 6,1 O 34,5 S 7,1%

**4 $\alpha$ ,15-Oxidoscirpen-3 $\beta$ -ol (49)**: Eine Lösung von 1 g Kalium-*t*-butylat in 10 ml *t*-Butanol wurde mit 200 mg **3 $\alpha$ -Mesyloxy-scirpen-4 $\beta$ ,15-diol (10)** versetzt und 60 Std. bei 25° stehengelassen. Das Gemisch wurde dann in Chloroform aufgenommen und mit Wasser neutral gewaschen. Trocknen und Eindampfen der organischen Phase lieferte 132 mg kristallines Produkt. Smp. nach zweimaliger Umkristallisation aus Äther: 128–132°. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 3600, 1670, 960 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse 3 Std. bei 60° getrocknet.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (264,3) Ber. C 68,2 H 7,6 O 24,2% Gef. C 67,9 H 7,5 O 24,2%

**3 $\beta$ -Acetoxy-4 $\alpha$ ,15-oxido-scirpen (50)**: 70 mg **4 $\alpha$ ,15-Oxidoscirpen-3 $\beta$ -ol (49)** wurden in 1 ml Pyridin gelöst, mit 0,5 ml Acetanhydrid versetzt und 2 Std. bei 40° belassen. Eindampfen des Gemisches ergab 82 mg kristallines Produkt, das nach Umkristallisation aus Äther-Hexan bei 108–112° schmolz. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 1740, 1680, 1240, 965 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse 3 Std. bei 70° getrocknet.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (306,4) Ber. C 66,6 H 7,2 O 26,1% Gef. C 66,5 H 7,2 O 25,8%

**3 $\alpha$ -Mesyloxy-15-oxo-scirpen-4 $\beta$ -ol (51)**: Eine Suspension von 100 mg CrO<sub>3</sub> in 1 ml Pyridin wurde mit einer Lösung von 100 mg Dihydroxy-mesyolat **10** in 1 ml Pyridin versetzt. Nach 1 Std. bei 25° goss man das Reaktionsgemisch auf kalte 2N Soda und extrahierte mit Chloroform. Übliche Aufarbeitung lieferte 88 mg amorphes Produkt, das an 4 g Kieselgel chromatographiert wurde. Mit Chloroform-Methanol(99:1) wurde 80 mg kristallines Produkt eluiert, das aus Äther-Hexan umkristallisiert wurde. Smp. 118–120°. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 3600, 1700, 1710, 1670, 1365, 1170 und 965 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse 3 Std. bei 70° getrocknet.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>S (358,5) Ber. C 53,6 H 6,2 O 31,2 S 9,0% Gef. C 53,2 H 5,9 O 31,2 S 9,0%

**3 $\alpha$ -Mesyloxy-9 $\alpha$ ,15-oxido-scirpan-4 $\beta$ ,10 $\beta$ -diol (52)**: 1,0 g Epoxid **48** wurde in 50 ml Methanol gelöst, mit 30 ml 1N NaOH versetzt und 30 Min. bei 25° gerührt. Anschliessend nahm man das Gemisch in Chloroform auf und arbeitete wie üblich auf. Man erhielt 810 mg kristallines Produkt. Smp. nach Umkristallisation aus Methanol: 198–210°. IR.-Spektrum (KBr): u. a. Banden bei 3500, 3350, 1370, 1170, 960 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>S (376,4) Ber. C 51,5 H 6,4 O 34,0 S 8,5% Gef. C 51,3 H 6,3 O 33,7 S 8,6%

**4 $\beta$ ,10 $\beta$ -Diacetoxy-3 $\alpha$ -mesyloxy-9 $\alpha$ ,15-oxido-scirpan (53)**: 52 mg Dihydroxy-Verbindung **52** wurden in 1 ml Pyridin und 0,5 ml Acetanhydrid 2 Std. bei 40° stehengelassen. Das durch Eindampfen des Gemisches erhaltene Rohprodukt wurde in Chloroform gelöst und durch Kieselgel filtriert. Das Produkt aus dem Eluat, aus Aceton-Hexan umkristallisiert, ergab 33 mg Produkt vom Smp. 223–225°. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 1740, 1370, 1230, 1180, 965 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse 2 Std. bei 80° getrocknet.

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>S (460,5) Ber. C 52,2 H 6,1 S 7,0% Gef. C 52,0 H 6,0 S 7,0%

**3 $\beta$ ,4 $\beta$ -Oxido-9 $\alpha$ ,15-oxido-scirpan-10 $\beta$ -ol (54)**: Eine Lösung von 1 g Kalium-*t*-butylat in 10 ml *t*-Butanol versetzte man mit 200 mg der Verbindung **52** und liess 18 Std. bei 40° stehen. Anschliessend wurde in Chloroform aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Es resultierten 117 mg Rohprodukt; nach zweimaliger Umkristallisation aus Methylenchlorid-Hexan Smp. 210–213°. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 3550, 960 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse 2 Std. bei 80° getrocknet.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (280,3) Ber. C 64,3 H 7,2 O 28,5% Gef. C 64,2 H 7,3 O 28,2%

**10 $\beta$ -Acetoxy-3 $\beta$ ,4 $\beta$ -oxido-9 $\alpha$ ,15-oxido-scirpan (55)**: 28 mg Hydroxy-Verbindung **54** wurden in 1 ml Pyridin und 0,5 ml Acetanhydrid 18 Std. bei 25° gehalten. Eindampfen der Lösung, Filtrieren des in Chloroform aufgenommenen Rohproduktes durch Kieselgel und Umkristallisation des Eluates aus Äther lieferte 31 mg Produkt vom Smp. 178–185°. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 1750, 1240, 965 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse 2 Std. bei 80° getrocknet.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (322,4) Ber. C 63,3 H 6,9 O 29,8% Gef. C 63,3 H 6,9 O 29,6%

**Hemiketal 56:** 130 mg 3 $\alpha$ -Mesyloxy-15-oxo-scirpen-4 $\beta$ -ol (**51**) wurden zu einer Lösung von 1 g Kalium-*t*-butylat in 10 ml *t*-Butanol gegeben. Die Mischung wurde bei –60° unter Stickstoff in einer Ampulle eingeschmolzen und dann 1 Std. bei 25° belassen. Anschliessend nahm man in Chloroform auf und arbeitete wie üblich auf. Es resultierten 88 mg Rohprodukt, das aus Äthanol umkristallisiert wurde. Smp. 140–143°. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 3550, 1360, 1180, 970 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse 2 Std. bei 60° getrocknet.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>S (358,4) Ber. S 8,9% Gef. S 9,2%

**Lactol 57:** 1,47 g Dihydroxy-mesylat **10** wurden in 140 ml 90-proz. AcOH gelöst, auf 0° gekühlt, mit einer kalten Lösung von 5,80 g CrO<sub>3</sub> in 140 ml 90-proz. AcOH versetzt und 2 Std. bei 25° stehengelassen. Anschliessend goss man auf 250 ml Wasser und extrahierte viermal mit je 500 ml Chloroform-Alkohol-(2:1). Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Der dunkle Rückstand wurde in 60 ml Aceton gelöst, mit Tierkohle versetzt, aufgeköcht und filtriert. Eindampfen des Filtrates ergab 1,36 g Produkt. Aus Aceton-Hexan erhielt man 532 mg Kristalle vom Smp. 122–125°. Weitere Umkristallisation aus Aceton-Methanol lieferte 390 mg Produkt vom Smp. 145–150°. IR.-Spektrum (Nujol): u. a. Banden bei 3430, 3250, 1745, 1705, 1370, 1180 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse im Hochvakuum überschmolzen.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>S Ber. C 50,0 H 5,6 O 37,0 S 7,4%  
(432,4) Gef. „ 49,7 „ 5,4 „ 37,1 „ 7,2%

**Acetyliertes Lactol 58:** 50 mg Lactol **57** wurden in 1 ml Pyridin und 0,5 ml Acetanhydrid 18 Std. bei 25° stehengelassen. Dann wurde das Gemisch im Vakuum eingedampft. Zweimalige Umkristallisation des kristallinen Rückstandes (60 mg) aus Aceton-Äther lieferte 44 mg Kristalle vom Smp. 126–128°. IR.-Spektrum (Nujol): u. a. Banden bei 3420, 1780, 1770 (Schulter), 1710, 1380, 1220, 1170 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse 3 Std. bei 100° getrocknet.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>S (474,5) Ber. C 50,6 H 5,5 S 6,8% Gef. C 51,0 H 5,6 S 6,5%

**Lactol-methyläther 59:** 30 mg Lactol **57** wurden mit ätherischem Diazomethan veräthert. Filtration der Rohlösung durch Kieselgel und Eindampfen ergab ein amorphes, dünnschichtchromatographisch einheitliches Produkt. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 3630, 1770, 1730, 1375, 1220, 1180 cm<sup>-1</sup>.

**Lactol 60:** 50 mg Lactol **57** wurden im Hochvakuum bei 230° pyrolysiert. Man erhielt ein amorphes, dünnschichtchromatographisch einheitliches Produkt. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 3600, 3500, 1770, 1360 (Schulter), 1175 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>S Ber. C 51,6 H 5,4 O 34,5 S 8,6%  
(372,4) Gef. „ 51,3 „ 5,3 „ 34,6 „ 8,6%

**Acetyliertes Lactol 61:** 37 mg Lactol **60** wurden in 1 ml Pyridin und 0,5 ml Acetanhydrid 24 Std. bei 25° stehengelassen. Eindampfen des Reaktionsgemisches am Vakuum ergab 43 mg amorphes Produkt. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 3570, 3400, 1770, 1720, 1360, 1170 cm<sup>-1</sup>.

**Triacetylderivat 62:** 123 mg 3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,15-Triacetoxy-scirpen (**3**) wurden in 13 ml Chloroform gelöst und mit 45 ml Wasser versetzt. Man erwärmte auf 80°, um das Chloroform zu vertreiben, und kochte dann die wässrige Lösung 6 Std. unter Rückfluss. Die erkaltete Lösung wurde mit Essigester extrahiert. Übliche Aufarbeitung lieferte 136 mg Produkt. Zweimalige Umkristallisation aus Äther-Pentan ergab 64 mg Kristalle mit Doppel-Smp. 80–90°/175–176°. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 3600, 1735, 1230 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>9</sub> (426,5) Ber. C 59,1 H 7,1% Gef. C 59,0 H 7,2%

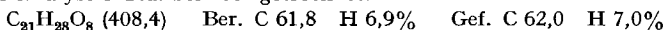
**Tetraacetylderivat 63:** Die Lösung von 200 mg 3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,15-Triacetoxy-scirpen (**3**) in 6 ml Essigsäure wurde 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Eindampfen im Vakuum ergab 243 mg Rohprodukt, das an 10 g Kieselgel chromatographiert wurde. Mit Chloroform (Fr. 5–9) eluierte man vorerst 135 mg Produkt, das aus Aceton-Äther 45 mg Kristalle ergab, die nach Misch-Smp., IR.-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm mit Triacetylderivat **64** identisch waren. Mit Chloroform wurden darauf (Fr. 13–15) 21 mg Tetraacetylderivat **63** (aus Aceton-Äther-Petroläther Kristalle vom Smp. 196–199°) eluiert. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 3600, 3450, 1730, 1230 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse 3 Std. bei 100° getrocknet.

C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>10</sub> (468,5) Ber. C 59,0 H 6,7 O 34,2% Gef. C 59,1 H 6,9 O 33,8%

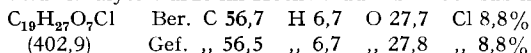
**Triacetylderivat 64:** Die Lösung von 150 mg **62** in 2 ml Pyridin wurde bei 0° mit 0,56 ml POCl<sub>3</sub> versetzt. Nach 22 Std. Stehen bei 25° wurde auf Eiswasser gegossen, mit Methylenchlorid extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand (131 mg) gab aus Methylenchlorid-Äther farb-



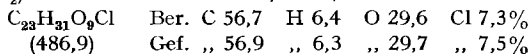
lose Kristalle vom Smp. 180–181°. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 3650, 3550, 1725, 1230  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 3 Std. bei 100° getrocknet.



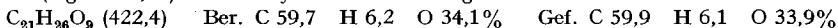
*Chlorhydrin 65*: 940 mg  $3\alpha, 4\beta, 15$ -Triacetoxyscirpen (**3**) wurden in 5 ml Äthanol suspendiert, mit 10 ml konz. HCl versetzt und 2 Std. bei 25° stehengelassen. Dann wurde das Gemisch mit Essigester extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt (791 mg) chromatographierte man an 40 g Kieselgel. Eluation mit Chloroform-Methanol-(99:1) ergab 246 mg kristallines Material; aus Äther-Hexan Kristalle vom Smp. 162–165°. IR.-Spektrum (KBr): u. a. Banden bei 3450, 1730, 1665, 1240  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 170° sublimiert.



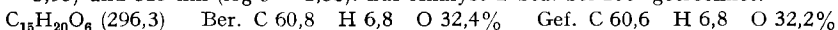
*Acetyliertes Chlorid 66*: 130 mg sublimiertes Chlorhydrin **65** wurden in 5 ml Pyridin und 2,5 ml Acetanhydrid 18 Std. bei 25° stehengelassen. Eindampfen des Gemisches und zweimalige Umkristallisation des Rohproduktes aus Äther-Hexan lieferte 83 mg Kristalle vom Smp. 105–107°. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 1730, 1665, 1230  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 70° getrocknet.



*3 $\alpha, 4\beta, 15$ -Triacetoxy-8-oxo-scirpen (68)*: Nach der Methode von OPPENAUER [15] wurden 0,90 g  $3\alpha, 4\beta, 15$ -Triacetoxy-scirpen (**3**) in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, auf 80° erwärmt und unter Rühren innerhalb von 60 Min. mit einem Gemisch von 14 ml Butylchromat-Reagens [15], 4,6 ml Essigsäure und 1,8 ml Acetanhydrid versetzt. Anschliessend wurde 72 Std. bei 80° weitergerührt. Nach dem Erkalten tropfte man unter Eiskühlung im Verlauf von 30 Min. eine Lösung von 3 g Oxalsäure in 20 ml Wasser zu. Darauf wurde noch 1 g feste Oxalsäure zugesetzt und 2 Std. bei 25° gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Schicht mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit Wasser, ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Den Rückstand (650 mg) chromatographierte man an 20 g Kieselgel. Eluation mit Äther-Hexan-(4:1) lieferte 138 mg **68**, das nach zweimaliger Umkristallisation aus Äther-Hexan bei 138–139° schmolz. IR.-Spektrum (Film): u. a. Banden bei 1730, 1675, 1230, 965  $\text{cm}^{-1}$ . UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 227 nm ( $\log \epsilon = 3,90$ ) und 323,5 nm ( $\log \epsilon = 1,31$ ). Zur Analyse 2 Std. bei 80° getrocknet.

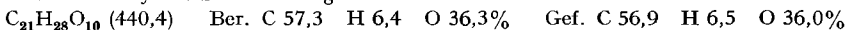


*8-Oxoscirpen-3 $\alpha, 4\beta, 15$ -triol (69)*: 100 mg Keton **68** wurden in 2 ml Methanol gelöst und unter Rühren mit 2 ml 1N NaOH versetzt. Nach 15 Min. verdünnte man mit 5 ml Wasser und filtrierte die Lösung durch Dowex-50-W (H-Form). Das Filtrat wurde eingedampft, und der Rückstand (65 mg) aus Äther umkristallisiert. Smp. 275–280° (Zersetzung). IR.-Spektrum (Nujol): u. a. Banden bei 3420, 1645, 1610 (Schulter), 970  $\text{cm}^{-1}$ . UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 224 nm ( $\log \epsilon = 3,95$ ) und 319 nm ( $\log \epsilon = 1,38$ ). Zur Analyse 2 Std. bei 100° getrocknet.

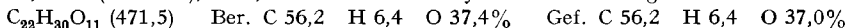


*Ozonid 70*: In eine Lösung von 610 mg  $3\alpha, 4\beta, 15$ -Triacetoxyscirpen (**3**) in 50 ml trockenem Essigester wurde bei –70° Ozon eingeleitet, bis die Lösung blau blieb. Darauf dampfte man im Vakuum ein und kristallisierte den Rückstand aus Äther-Hexan. Es resultierten 470 mg Ozonid **70** vom Smp. 152–159°. IR.-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): u. a. Banden bei 1730, 1240, 970  $\text{cm}^{-1}$ .

*Keto-aldehyd 71*: 1,0 g Ozonid **70** wurde in 70 ml Äthanol gelöst und in Gegenwart von 100 mg Pd-Kohle (10-proz.) bei 0° hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme (70 ml  $\text{H}_2$ ) wurde filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand war amorph, aber dünnschichtchromatographisch einheitlich. IR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ): u. a. Banden bei 2800, 1745, 1720, 1240, 1225, 960  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 70° getrocknet.



*Ketosäure 72 und Ketoester 73*: 430 mg Ketoaldehyd **71** wurden in 30 ml 90-proz. AcOH gelöst und bei 25° mit einer Lösung von 450 mg  $\text{CrO}_3$  in 30 ml 90-proz. AcOH versetzt. Man liess 4 Std. bei 25° stehen, goss dann auf Eiswasser und extrahierte mit Chloroform. Übliche Aufarbeitung lieferte 350 mg Ketosäure **72**, die mit Diazomethan verestert wurde. Der resultierende Ketoester **73** wurde zweimal aus Äther umkristallisiert: Smp. 143–144°. IR.-Spektrum (Film): u. a. Banden bei 1730, 1720 (Schulter), 1240, 965  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Analyse 2 Std. bei 70° getrocknet.



**Methylketon 74:** 830 mg Ketoaldehyd **71** wurden mit einer Lösung von 100 mg Na in 50 ml Äthanol 18 Std. bei 25° stengelassen. Das Gemisch wurde bei 0° mit 50 ml Wasser verdünnt, durch einen Kationenaustauscher filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (590 mg) wurde in 5 ml Pyridin und 4 ml Acetanhydrid 2 Std. bei 45° gehalten. Eindampfen des Gemisches im Vakuum lieferte 850 mg Produkt, das an 25 g Kieselgel chromatographiert wurde. Man eluierte 200 mg amorphes Methylketon **74**, das zur Analyse durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt wurde. IR.-Spektrum (Film): u. a. Banden bei 1730, 1665, 1615, 1235, 960 cm<sup>-1</sup>. UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 226,5 nm (log ε = 3,92) und 320 nm (log ε = 1,58). Zur Analyse 2 Std. bei 70° getrocknet.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub> (422,4) Ber. C 59,7 H 6,2 O 34,1% Gef. C 59,6 H 6,2 O 34,0%

**Acetyliertes Oxim 75:** 60 mg Methylketon **74** und 60 mg NH<sub>2</sub>OH, HCl wurden in 3 ml Pyridin und 3 ml Äthanol 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Gemisch in Chloroform aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Das resultierende Rohprodukt wurde in 3 ml Pyridin und 1,5 ml Acetanhydrid 12 Std. bei 25° stengelassen. Eindampfen im Vakuum lieferte 50 mg amorphes acetyliertes Oxim **75**, das durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt wurde. IR.-Spektrum (Film): u. a. Banden bei 1750, 1720, 1585, 1240, 1220, 965 cm<sup>-1</sup>. Zur Analyse 3 Std. bei 40° getrocknet.

C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>O<sub>10</sub>N (479,5) Ber. C 57,6 H 6,1 O 33,4 N 2,9%  
Gef. „ 57,6 „ 6,1 „ 33,1 „ 2,9%

**Semicarbazon 76:** 2,5 g Semicarbazid-HCl, 4,0 g NaAc und 5 ml Methanol wurden im Mörser verrieben und darauf filtriert. Den Rückstand nahm man in 100 ml Methanol auf. 30 ml dieser Lösung wurden zu einer Lösung von 155 mg Methylketon **74** in 30 ml Methanol gegeben und 2 Std. bei 25° stengelassen. Das Gemisch wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Übliche Aufarbeitung, Reinigung des Rohproduktes durch präparative Dünnschichtchromatographie und zweimalige Umkristallisation des erhaltenen Produktes aus Äther-Hexan lieferte 50 mg Semicarbazon **76** vom Smp. 130–135°. IR.-Spektrum (Film): u. a. Banden bei 3450, 3200, 1725, 1680, 1565, 1230 (breit), 960 cm<sup>-1</sup>. UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 266,5 nm (log ε = 4,43) und 240 nm (log ε = 3,96).

**Phenylhydrazon 77:** 250 mg Methylketon **74** wurden in 5 ml Methanol gelöst, mit 0,07 ml Phenylhydrazin versetzt und kurz auf 80° erwärmt. Dann wurde ein Tropfen Essigsäure zugefügt und das Gemisch 5 Min. bei 60° gehalten. Durch tropfenweises Zugeben von 2 ml Wasser resultierte ein Niederschlag, der abgenutscht und aus Methanol-Wasser umkristallisiert wurde. Weitere Umkristallisation aus Methylenchlorid-Äther lieferte 170 mg Phenylhydrazon **77**, vom Smp. 192–196°. IR.-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): u. a. Banden bei 1725, 1595, 1565, 1240, 960 cm<sup>-1</sup>. UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 220,5 nm (log ε = 4,07) und 326 nm (log ε = 4,41). Zur Analyse 2 Std. bei 70° getrocknet.

C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (512,6) Ber. C 63,3 H 6,3 O 25,0 N 5,5%  
Gef. „ 63,2 „ 6,2 „ 24,8 „ 5,4%

**Bestimmung der Konfigurationen nach HOREAU [14]:** Die Lösung von 0,05 mMol Substanz in 0,15 ml Pyridin wurde mit 0,15 mMol (±)-α-Phenylbuttersäure-anhydrid versetzt und 15 Std. bei 20° stengelassen. Nach Zusatz von 1 Tropfen Wasser wurde 30 Min. auf 100° gehalten. Nach Abkühlen wurde mit 2 ml Benzol und 2 ml Wasser verdünnt und mit 0,1N NaOH gegen Phenol-

	Optische Ausbeute %	α <sub>D</sub> <sup>20°</sup>	Konfiguration laut vorgeschlagenen Strukturformeln
Trichothecolon (67)	34	+0,053°	4 R
15-O-Acetylverrucarol (17)	70	+0,089°	4 R
Roridin C [4]	55	+0,078°	4 R
Diacetoxyscirpenol (1)	17	+0,027°	3 R
3α-Mesyloxy-15-oxo-scirpen-4β-ol [51]	31	+0,049°	4 S

phtalein neutralisiert. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit 2N HCl angesäuert und dreimal mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt wurde mit wenig Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, konzentriert und mit Benzol auf genau 5 ml gebracht. Diese Lösung wurde im Spektropolarimeter 141 von PERKIN-ELMER gemessen (1-dm-Rohr).

## SUMMARY

The structure of diacetoxyscirpenol ( $C_{19}H_{26}O_7$ ), the main metabolite of several *Fusarium* species, has been shown to be **1**.

The absolute configurations of diacetoxy-scirpenol (**1**), verrucarol (**14**) [4], trichothecolon (**67**) [13] and roridin C [4], which are interconnected by chemical degradations, are assigned on grounds of physical measurements.

Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien SANDOZ A.G., Basel

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. W. BRIAN, A. W. DAWKINS, J. F. GROVE, H. G. HEMMING, D. LOWE & G. L. F. NORRIS, *J. exp. Bot.* **12**, 1 (1961).
- [2] E. FLURY, R. MAULI & H. P. SIGG, *Chem. Comm.* **1965**, 26.
- [3] A. W. DAWKINS, J. F. GROVE & B. K. TIDD, *Chem. Comm.* **1965**, 27.
- [4] J. GUTZWILLER, R. MAULI, H. P. SIGG & CH. TAMM, *Helv.* **47**, 2234 (1964).
- [5] J. GUTZWILLER & CH. TAMM, *Helv.* **48**, 157, 177 (1965); CH. TAMM, J. GUTZWILLER, B. BOEHNER & E. FETZ, XIXth Internat. Congress of Pure and Applied Chemistry, London, 10.-17. July 1963, Abstracts A, p. 311.
- [6] G. SNATZKE, *Chem. Ber.* **94**, 729 (1961).
- [7] M. KARPLUS, *J. chem. Physics* **30**, 11 (1959).
- [7a] R. J. DIMLER, H. A. DAVIS & G. E. HILBERT, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1377 (1946); B. H. ALEXANDER, R. J. DIMLER & C. L. MEHLTRETTER, *ibid.* **73**, 4658 (1951).
- [8] S. J. CRISTOL & P. PAPPAS, *J. org. Chemistry* **28**, 2066 (1963), und frühere Arbeiten.
- [9] J. HINE & O. B. RAMSAY, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 973 (1962); J. HINE, R. WIESBOECK & O. B. RAMSEY, *ibid.* **83**, 1222 (1961).
- [9a] E. TOBLER & D. J. FOSTER, *Helv.* **48**, 366 (1965).
- [10] A. RASSAT, C. W. JEFFORD, J. M. LEHN & B. WAEGELL, *Tetrahedron Letters* **1964**, 233.
- [11] G. J. POOS, G. E. ARTH, R. E. BEVELER & L. H. SARETT, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 422 (1953).
- [12] Vgl. z. B. G. BUCHMANN, A. MCKILLOP & R. A. RAPHAEL, *J. chem. Soc.* **1965**, 833.
- [13] G. G. FREEMAN, J. E. GILL & W. S. WARING, *J. chem. Soc.* **1959**, 1105; J. FISHMAN, E. R. H. JONES, G. LOWE & M. C. WHITING, *ibid.* **1960**, 3948.
- [14] A. HOREAU, *Tetrahedron Letters* **1961**, 506, 654; **1962**, 965.
- [15] R. V. OPPENAUER & H. OBERRAUCH, *Ann. Asociación Química Argentina* **37**, 246 (1949); vgl. K. HEUSLER & A. WETTSTEIN, *Helv.* **35**, 284 (1952).
- [16] J. FISHMAN, E. R. H. JONES, G. LOWE & M. C. WHITING, *Proc. chem. Soc.* **1959**, 127; E. R. H. JONES & G. LOWE, *J. chem. Soc.* **1960**, 3959.
- [17] L. RUŽICKA, *Pure and Applied Chemistry* **6**, 493 (1963).
- [18] Vgl. T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, *Discuss. Farad. Soc.* Nr. 7, 305 (1949).
- [19] Vgl. E. STAHL, «Dünnschichtchromatographie», Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962.
- [20] A. ZLATKIS, B. ZAK & A. J. BOYLE, *J. Lab. clin. Med.* **47**, 486 (1953).
- [21] K. BOWDEN, I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES & B. C. L. WEEDON, *J. chem. Soc.* **1946**, 39.
- [22] E. L. SMITH & J. E. PAGE, *J. Soc. chem. Ind.* **67**, 48 (1948); J. X. KHYM, *BIOCHEMISTRY* **2**, 401 (1963).

## Errata

In Fasc. 3 vom 20. 4. 65 sind beim Druck in den Bogen 33 und 34 die Seiten 520 und 530 vertauscht worden. Neue, richtige Bogen 33 und 34 sind dem Fasc. 4 als Ersatz für die fehlerhaften Bogen beigelegt.

Dans le fasc. 3 du 20 avril 65, les pages 520 et 530 (feuilles 33 et 34) ont été interverties lors du tirage. En remplacement de ces deux feuilles défectueuses, les feuilles 33 et 34 tirées correctement sont jointes en annexe au fasc. 4.