

88. Welkstoffe und Antibiotika

40. Mitteilung [1]

Synthesen von Dehydroorchinol-methyläther und Dehydroorchinol

von Peter Müller, Josef Seres, Kurt Steiner, Salah E. Helali
und Emil Hardegger

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(18. II. 74)

Zusammenfassung. Die analytisch ermittelte Struktur des Orchinols als 2,4-Dimethoxy-7-hydroxy-9,10-dihydrophenanthren wurde durch Synthese des Dehydroorchinol-methyläthers (2,4,7-Trimethoxyphenanthren) VIIIa und des Dehydroorchinols (2,4-Dimethoxy-7-hydroxyphenanthren) VIIIc eindeutig bestätigt.

Bekanntlich entsteht in Knollen von *Orchis militaris* L. unter der Einwirkung des Mykorrhizenpilzes *Rhizoctonia repens* BERN. als Abwehrstoff gegen diesen Krankheitserreger das Orchinol, welches in den gesunden, nicht infizierten Orchideenknollen nicht vorkommt [2].

Das optisch inaktive Orchinol wurde durch Abbau- und Umwandlungsreaktionen und anhand spektroskopischer Untersuchungen als 2,4-Dimethoxy-7-hydroxy-9,10-dihydrophenanthren erkannt [3]. Die Richtigkeit dieser analytisch abgeleiteten Struktur wurde in unserem Laboratorium schon vor längerer Zeit durch eindeutige Synthesen des auch aus Orchinol zugänglichen Dehydroorchinols (2,4-Dimethoxy-7-hydroxyphenanthren) (VIIIc) [4] [5], des Dehydroorchinol-methyläthers (2,4,7-Trimethoxyphenanthren) (VIIIa) [5] sowie des Orchinols [6] bestätigt. Wir berichten über diese Synthesen in dieser und in folgenden Mitteilungen. Die Veröffentlichung erscheint heute besonders aktuell, weil kürzlich von anderen Forschergruppen die Synthese einiger der vorerwähnten Verbindungen bzw. ihren Derivaten, allerdings auf völlig anderen Wegen, bereits veröffentlicht wurde [7] bzw. demnächst veröffentlicht wird [8]¹⁾.

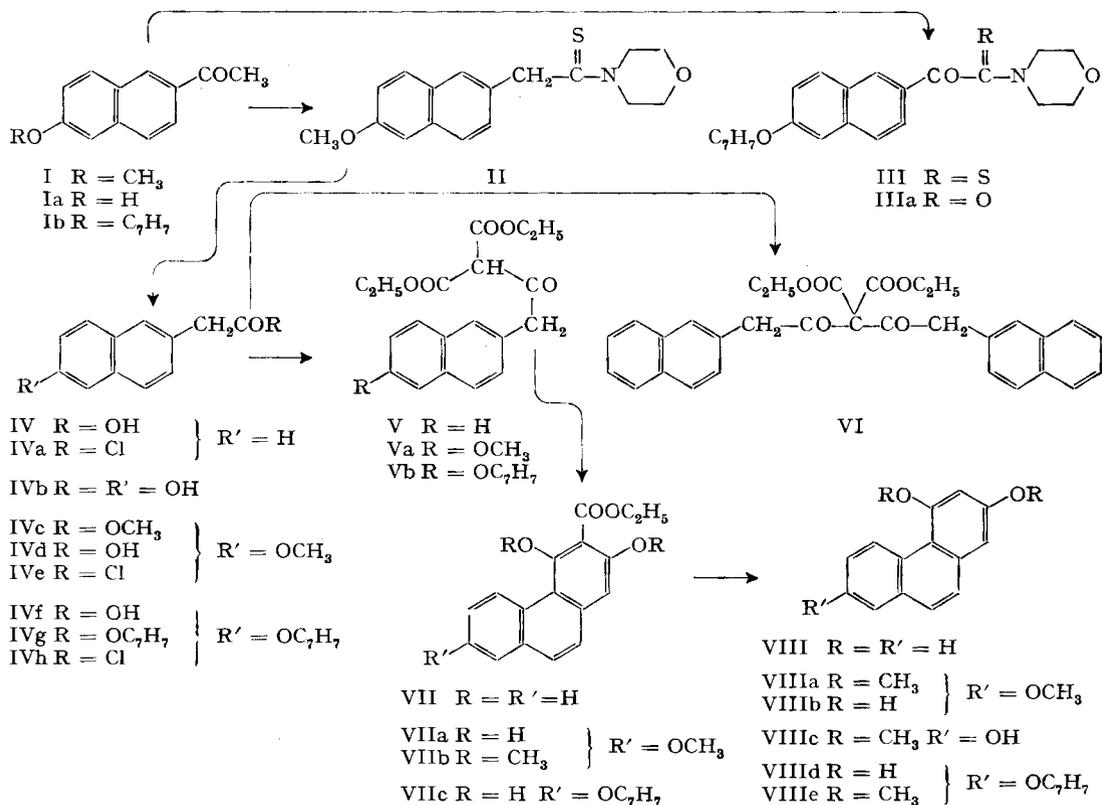
Unsere Synthesen der Dehydroverbindungen VIIIa und VIIIc stützen sich auf Modellversuche mit Naphthyl-2-essigsäure (IV), deren Säurechlorid IVa [9] mit Natrium-malonsäurediäthylester zum Äthoxycarbonylacetessigester V führte²⁾, welcher sich mit Polyphosphorsäure zum 2,4-Dihydroxyphenanthren-3-carbonsäureester (VII) cyclisieren liess³⁾. Alkalische Verseifung und saure Decarboxylierung dieses Esters³⁾ gaben das bekannte 2,4-Dihydroxyphenanthren (VIII) [12].

Es war offensichtlich, und es wurde durch die Versuche bestätigt, dass die analoge Reaktionsfolge mit 6-Methoxynaphthyl-2-essigsäure (IVd) zum 2,4-Dihydroxy-7-

¹⁾ Wir danken Herrn Dr. A. Stoessl, Agriculture Canada, Research Institute, University Sub Post Office, London, Ontario, für die Übersendung des Manuskripts vor der Drucklegung.

²⁾ Nebenprodukt war der disubstituierte Malonester VI, welcher bei der Verwendung von Äthoxymagnesiummalonsäurediäthylester [10] nicht gefunden wurde.

³⁾ Analoge Versuche mit Äthoxymagnesium-malonester bei [11].



methoxyphenanthren (VIIIb) führen würde, aus welchem durch Methylierung der phenolischen Hydroxylgruppen der Dehydroorchinol-methyläther (VIIIa) zu erhalten war. Die für die Versuche benötigte Methoxysäure IVd wurde aus der Hydroxysäure IVb gewonnen, die auf bekanntem Wege aus 6-Acetylnerolin (I)⁴⁾ über das Thiomorpholid II mittels der *Willgerodt*-Reaktion hergestellt wurde, wobei durch Abänderung der Versuchsbedingungen die Ausbeuten wesentlich erhöht werden konnten⁵⁾.

Behandlung der Hydroxysäure IVb mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat gab den Methoxymethylester IVc und nach alkalischer Verseifung die Methoxysäure IVd.

Für die auf gleichem Wege durchgeführte Synthese des Dehydroorchinols (2,4-Dimethoxy-7-hydroxyphenanthren) (VIIIc) benötigten wir die 6-Benzyloxy-2-naphthylessigsäure (IVf), deren Beschaffung anfänglich einige Schwierigkeiten bereitete. Es gelang zwar aus Acetylnerolin (I) durch Ätherspaltung mit Pyridinhydrochlorid nach *Prey* das 2-Acetyl-6-hydroxynaphthalin (Ia) und aus diesem durch Umsetzung mit Benzylchlorid und Kaliumcarbonat das 2-Acetyl-6-benzyloxynaphthalin (Ib) herzustellen. Bei der *Willgerodt*-Reaktion führte dieses jedoch offenbar zum Thiomorpholid (III) der 6-Benzyloxynaphthalin-2-glyoxylsäure, während 6-Benzyloxynaphthalin-2-essigsäurethiomorpholid nicht isoliert werden konnte.

⁴⁾ Hergestellt nach [13].

⁵⁾ Vgl. dazu [14].

Schliesslich wurde die gewünschte Benzyläthersäure IVf aus der bereits oben erwähnten Hydroxysäure IVb durch Umsetzung mit Benzylchlorid und Kaliumcarbonat neben dem Benzyläther-benzylester IVg gewonnen. Letzterer gab bei der alkalischen Verseifung weitere Äthersäure IVf. Die weitere Reaktionsfolge verlief analog der Herstellung des 2,4,7-Trimethoxyphenanthrens (VIIIa) bis zum 2,4-Dimethoxy-7-benzyläther VIIIe, der sauer, aber nicht hydrogenolytisch, zu Dehydroorchinol (VIIIc) gespalten werden konnte.

Der synthetische Dehydroorchinol-methyläther (VIIIa) und das synthetische Dehydroorchinol (VIIIc) waren in allen Eigenschaften (Smp., Misch-Smp., UV.- und IR.-Spektren) identisch mit den aus natürlichem Orchinol hergestellten Verbindungen, denen auch demzufolge gleiche Strukturen zukommen.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 3.598.71) und der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Modellversuche. – α -Äthoxycarbonyl- γ -(2-naphthyl)-acetessigsäureäthylester (V) [11] und Di(2-naphthyl-acetyl)-malonsäurediäthylester (VI). Zu 480 mg 50proz. Natriumhydrid/Paraffinöl in 15 ml abs. Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoff bei fortwährendem Rühren 1,6 g Malonsäurediäthylester in 5 ml abs. Tetrahydrofuran gegeben. Nach 1 Std. wurde zur homogenen Lösung des Natriummalonesters 2 g Naphthyl-2-essigsäurechlorid (IVa) in 15 ml abs. Tetrahydrofuran getropft, 1 Std. weitergerührt und über Nacht stehen gelassen. Der Ansatz wurde zur Trockene eingedampft, nach Zugabe von Eis in Äther aufgenommen, mit 2N KHCO₃ gewaschen und mit eiskalter 2N NaOH ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde sofort mit konz. HCl angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdampft. Da sich der Eindampfrückstand (V) bei Reinigungsversuchen durch Destillation oder Chromatographie zersetzte, wurde er als Rohprodukt zur Cyclisierung eingesetzt.

Der in 2N NaOH nicht lösliche Neutralteil (1,35 g) wurde an Kieselgel chromatographiert. Hexan eluierte 280 mg Paraffinöl. Mit CCl₄ kamen 750 mg Malonester und mit CHCl₃ 0,3 g Öl (VI), welches beim Anspritzen mit Hexan kristallisierte (Smp. 66–67°).

C₃₁H₂₈O₆ Ber. C 74,98 H 5,69% Gef. C 74,75 H 6,02%

2,4-Dihydroxy-3-äthoxycarbonyl-phenanthren (VII). Bei 0° wurden 36 g Phosphorpentoxid tropfenweise mit 45 g 84,5proz. Phosphorsäure versetzt und dann bei 100° 5 Std. gerührt. Bei 50° wurden zur Polyphosphorsäure 2,61 g Ester V gegeben, der Ansatz 10 Min. auf 150° erhitzt, nach dem Abkühlen mit Eiswasser bis zur vollständigen Hydrolyse der Polyphosphorsäure gerührt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit 2N KHCO₃ und mit eiskalter 2N NaOH gewaschen, die wässrige Phase angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Das rohe Phenanthren-derivat VII (730 mg) wurde an Kieselgel chromatographiert. CCl₄ eluierten 135 mg reines VII; aus Äthanol gelbliche Nadeln, Smp. 115–116°.

C₁₇H₁₄O₄ Ber. C 72,33 H 5,00% Gef. C 72,31 H 5,23%

2,4-Dihydroxyphenanthren (VIII). 135 mg Äthoxycarbonylderivat VII wurden in 3 ml Äthanol gelöst, unter Stickstoff mit 15 ml 5proz. Bariumhydroxidlösung 6 Std. unter Rückfluss gekocht, mit 2N HCl angesäuert und noch 1/2 Std. gekocht. Die Lösung wurde auf die Hälfte eingengt und von den ausgefallenen Kristallen (96 mg) abfiltriert. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 150° sublimiert, Smp. 156–157°; keine Smp.-Erniedrigung mit authentischem VIII [12].

C₁₄H₁₀O₂ Ber. C 79,98 H 4,79% Gef. C 79,75 H 4,74%

Synthese von Dehydroorchinol-methyläther (2,4,7-Trimethoxyphenanthren) (VIIIa). – (6-Methoxy-2-naphthyl)-essigsäure-thiomorpholid (II). 50 g 6-Acetylnorin (I) [13], 50 g Morpholin und 22,5 g Schwefel wurden nach 18 Std. bei 140° noch heiss mit 100 ml Äthanol

versetzt. Das Thiomorpholid II kristallisiert über Nacht quantitativ als gelblicher Kuchen. Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform gab farblose Kristalle, aus Äthanol, Smp. 134–135°.

$C_{17}H_{19}NO_2S$ Ber. C 67,76 H 6,36 N 4,65% Gef. C 67,81 H 6,47 N 4,71%

(6-Hydroxy-2-naphthyl)-essigsäure (IVb) [14]. 85 g rohes Thiomorpholid II wurden in 125 ml Eisessig und 175 ml Wasser leicht erwärmt, wobei exotherm die Entwicklung von H_2S einsetzte. Nach beendeter Reaktion wurde der Ansatz 24 Std. unter Rückfluss gekocht, eingedampft und in Essigester aufgenommen. Die (6-Hydroxy-2-naphthyl)-essigsäure (IVb) wurde mit 2N Na_2CO_3 ausgeschüttelt, durch Ansäuern gefällt und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 38,3 g violette Kristalle, Smp. 206–208°. Das Präparat wurde in Äthanol mit Kohle entfärbt. Aus Äthanol/Wasser Smp. 210°.

(6-Methoxy-2-naphthyl)-essigsäuremethylester (IVc). Aus 3,4 g IVb, 150 ml Aceton, 17,1 g K_2CO_3 und 15,6 g Dimethylsulfat durch Kochen über Nacht. Aus Methanol 3,2 g, Smp. 73–74°.

$C_{14}H_{14}O_3$ Ber. C 73,02 H 6,13% Gef. C 72,77 H 6,04%

(6-Methoxy-2-naphthyl)-essigsäure (IVa) [14]. 3,1 g Methoxy-methylester IVc gaben mit 100 ml 8proz. äthanolischer Kalilauge nach 2 Std. Rückfluss 2,5 g Methoxysäure IVd. Aus Methanol, Smp. 170°.

$C_{13}H_{12}O_3$ Ber. C 72,21 H 5,59% Gef. C 71,91 H 5,77%

(6-Methoxy-2-naphthyl)-essigsäurechlorid (IVe). Aus dem Natriumsalz von IVd in Benzol mit Oxalylchlorid und einer Spur Pyridin nach [14].

α -Äthoxycarbonyl- γ -(6-methoxy-2-naphthyl)-acetessigsäureäthylester (Va). Äthoxymagnesium-malonsäurediäthylester wurde nach Hauser & Walker [10] aus 2,80 g Malonsäurediäthylester, 403 mg Magnesium und 2 ml abs. Äthanol⁶⁾ hergestellt. Zu dem in 30 ml abs. Benzol gelösten Äthoxymagnesiumester wurde eine Lösung von 920 mg Methoxy-säurechlorid IVe in 30 ml abs. Benzol auf einmal zugegeben, der Ansatz 1 Std. unter Rückfluss gekocht, bei 0° mit eiskalter 2N Salzsäure zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Phase wurde neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Nach Entfernung des überschüssigen Malonesters im Hochvakuum bei 60° wog der teils kristalline, teils ölige Rückstand 860 mg. Das Präparat wurde nicht gereinigt.

2,4-Dihydroxy-3-äthoxycarbonyl-7-methoxyphenanthren (VIIa). Zu 7,05 g P_2O_5 wurden bei 0° 5,6 g 84,5proz. Phosphorsäure getropft. Nach 5 Std. Rühren unter Feuchtigkeitsausschluss bei 80–100° wurde die Polyphosphorsäure mit einer Lösung von 850 mg rohem Diäthylester Va in 10 ml Methylenchlorid versetzt, langsam auf 140–145° erhitzt und 5 Min. bei dieser Temp. belassen. Nach dem Abkühlen auf –20° wurde die rote, gummiartige Masse mit eiskalter Kochsalzlösung versetzt, unter Erwärmen auf 20° bis zur vollständigen Zersetzung der Polyphosphorsäure gerührt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Phase wurde mit 2N $KHCO_3$ und ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Chromatographie an Kieselgel gab mit Benzol/Chloroform 2:3 208 mg gelbliche Kristalle; aus Benzol, Smp. 148–149°.

$C_{18}H_{16}O_5$ Ber. C 69,22 H 5,16% Gef. C 69,04 H 5,26%

2,4-Dihydroxy-7-methoxyphenanthren (VIIb). Die siedende Lösung von 240 mg Äthylester VIIa in 100 ml Methanol wurde mit einer Lösung von 990 mg Bariumhydroxid in 20 ml Wasser versetzt, wobei ein dunkelgrüner Niederschlag ausfiel. Nach 2 Std. Kochen unter Rückfluss unter Stickstoff wurde der Niederschlag durch Zugabe von verd. HCl gelöst und die saure Lösung noch $\frac{1}{2}$ Std. gekocht. Das Methanol wurde abgedampft, der Ansatz mit Essigester ausgeschüttelt, die Lösung neutral gewaschen und eingedampft. Das Analysenpräparat wurde bei 180° im Hochvakuum sublimiert; Smp. 208–210°.

$C_{15}H_{12}O_3$ Ber. C 74,99 H 5,03% Gef. C 74,94 H 5,10%

Dehydroorchinol-methyläther (2,4,7-Trimethoxyphenanthren) (VIIIa) und 2,4,7-Trimethoxy-3-äthoxycarbonylphenanthren (VIIb). 200 mg Dihydroxy-methyläther VIIIa (Rohprodukt) wurden in 35 ml Aceton gelöst und nach Zugabe von 2,1 g Dimethylsulfat und 2,30 g wasserfreiem

⁶⁾ Mit frisch über Bariumoxid dest. Äthanol setzte die Reaktion nur sehr langsam ein, während sie mit älterem abs. Äthanol beinahe stürmisch verlief. Scheinbar üben Spuren von Feuchtigkeit eine katalytische Wirkung aus.

K_2CO_3 über Nacht unter Rückfluss gekocht. Chromatographie des wie üblich isolierten Präparats an Aluminiumoxid (Aktivität I) mit Benzol gab 95 mg 2,4,7-Trimethoxy-3-äthoxycarbonylphenanthren (VIIb); aus Äthanol, Smp. 153–154°.

$C_{20}H_{20}O_5$ Ber. C 70,58 H 5,93% Gef. C 70,24 H 5,96%

Mit Benzol/Äther wurden 85 mg 2,4,7-Trimethoxyphenanthren (VIIIa) eluiert, Smp. 110°, ohne Smp.-Erniedrigung mit authentischem Material [2] vom Smp. 113°; identische IR.- und UV.-Spektren.

$C_{17}H_{16}O_3$ Ber. C 76,10 H 6,01% Gef. C 75,77 H 6,15%

Synthese von Dehydroorchinol (2,4-Dimethoxy-7-hydroxyphenanthren) (VIIIc). – (6-Benzyl-oxy-2-naphthyl)-essigsäure (IVf) und (6-Benzyl-oxy-2-naphthyl)-essigsäurebenzylester (IVg). 4,04 g (6-Hydroxy-2-naphthyl)-essigsäure (IVb), gelöst in 50 ml abs. Äthanol, und 6,0 g wasserfreies K_2CO_3 wurden 10 Min. zum Sieden erhitzt, dann tropfenweise mit 5,5 g Benzylchlorid versetzt und unter Rühren 18 Std. unter Rückfluss gekocht. Der Ansatz wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Essigester ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung gab beim Ansäuern 2,2 g IVf; glänzende Schuppen aus Äthanol, Smp. 181–182°.

$C_{19}H_{16}O_3$ Ber. C 78,06 H 5,52% Gef. C 78,04 H 5,46%

Die organische Phase wurde mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft, wobei 3,5 g Benzyl-oxy-benzylester IVg ausfielen. Aus Äthanol, Smp. 89–90°.

$C_{26}H_{22}O_3 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ Ber. C 77,97 H 6,04% Gef. C 77,77 H 6,24%

Verseifung des Esters IVg. 10 g IVg in 160 ml Äthanol, 40 ml Wasser und 20 g KOH über Nacht bei 20° gaben quantitativ IVf.

(6-Benzyl-oxy-2-naphthyl)-essigsäurechlorid (IVh). Aus dem Natriumsalz von IVf analog der Herstellung von IVe. Ausbeute 80%; aus Benzol/Petroläther, Smp. 134–135°.

$C_{19}H_{15}ClO_2$ Ber. C 73,43 H 4,87% Gef. C 73,51 H 4,80%

α -Äthoxycarbonyl- γ -(6-benzyl-oxy-2-naphthyl)-acetessigsäureäthylester (Vb). Äthoxymagnesiummalonsäurediäthylester [10] aus 1,41 g Mg, 9,3 g Malonester und 7 ml abs. Äthanol, gelöst in 60 ml abs. Benzol wurden mit der auf 40° erwärmten Lösung von 4,5 g Säurechlorid IVh in 60 ml Benzol versetzt und 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Ansäuern mit Salzsäure, Ausschütteln mit Essigester und Aufarbeiten wie bei Va. Aus Äthanol, Smp. 70°.

$C_{26}H_{26}O_6$ Ber. C 71,87 H 6,03% Gef. C 71,82 H 6,07%

2,4-Dihydroxy-3-äthoxycarbonyl-7-benzyl-oxyphenanthren (VIIc). 3 g Ester Vb wurden wie bei VIIb in 38 g Polyphosphorsäure innert 2 Std. bei 80° cyclisiert. Aufarbeitung wie bei VIIb, aber anstelle des Äthers Essigester. Aus Äthanol gelbliche Kristalle, Smp. 192–194°.

$C_{24}H_{20}O_5$ Ber. C 74,21 H 5,19% Gef. C 73,95 H 5,29%

2,4-Dihydroxy-7-benzyl-oxyphenanthren (VIII d). Aus 115 mg Ester VIIc mit 750 mg Bariumhydroxid in wässrig-methanolischer Lösung wie bei VIIIb. Sublimation im Hochvakuum bei 190°; Smp. 255–256°.

$C_{21}H_{16}O_3$ Ber. C 79,72 H 5,10% Gef. C 79,81 H 5,12%

2,4-Dimethoxy-7-benzyl-oxyphenanthren (VIII e). 200 mg VIII d, 20 ml Aceton, 1,6 g Dimethylsulfat und 1,74 g wasserfreies K_2CO_3 wurden über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach Abdampfen der flüchtigen Anteile wurde der Rückstand mit Essigester extrahiert, die organische Phase neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivität II) gab mit Benzol/Äther 1:1 127 mg VIII e. Aus Methylenchlorid/Äthanol, Smp. 227–228°.

$C_{23}H_{20}O_3$ Ber. C 80,20 H 5,85% Gef. C 79,75 H 6,01%

2,4-Dimethoxy-7-hydroxyphenanthren (Dehydroorchinol) (VIII c). 448 mg VIII e, 50 ml Essig, 5 ml konz. HCl und 10 ml Wasser wurden unter Stickstoff 2 Std. unter Rückfluss gekocht, eingedampft, mit Wasser versetzt und mit Essigester ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit 2N $KHCO_3$ und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Chromatographie an Kieselgel gab mit Benzol 210 mg Ausgangsprodukt VIII c und mit Chloroform 95 mg Dehydroorchinol

(VIIIc). Smp. 165–166° nach Sublimation im Hochvakuum bei 150°. Keine Smp.-Erniedrigung mit authentischem Dehydroorchinol [2]; identische IR.- und UV.-Spektren.

$C_{16}H_{14}O_3$ Ber. C 75,57 H 5,55% Gef. C 75,67 H 5,48%

Nebenprodukte. – *2-Acetyl-6-hydroxy-naphthalin (Ia)*. Pyridin-hydrochlorid aus 15 g Pyridin wurde mit 9,3 g 6-Acetylnorolin (I) $4\frac{1}{2}$ Std. bei 210–225° unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugefügt, wobei ein gelber Kristallkuchen ausfiel, der mit 500 ml Wasser gewaschen wurde. Das Präparat (7,5 g) wurde bei 250° im Kugelrohr destilliert und bei 140–145° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 165–167°, unlöslich in Äther, Methylenchlorid, Chloroform, Essigester; löslich in Alkohol.

$C_{12}H_{10}O_2$ Ber. C 77,40 H 5,41% Gef. C 77,44 H 5,19%

2-Acetyl-6-benzyloxy-naphthalin (Ib). Die Lösung von 7,3 g 2-Acetyl-6-hydroxy-naphthalin (Ia) in 150 ml abs. Äthanol wurde mit 11,0 g K_2CO_3 und unter Rühren tropfenweise mit 9,9 g Benzylchlorid versetzt, $3\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht, nach Zugabe von Methylenchlorid mit Wasser, 2N NaOH und wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Präparat (6,0 g) wurde an Aluminiumoxid (Aktivität I) chromatographiert. Nach einem Vorlauf mit CCl_4 /Benzol 1:1 kam mit Methylenchlorid/Äther 1:1 der Benzyläther Ib; aus Äthanol, Smp. 125–126°.

$C_{19}H_{16}O_2$ Ber. C 82,58 H 5,84% Gef. C 82,39 H 5,76%

6-Benzyloxy-2-naphthyl-glyoxylsäure-thiomorpholid (III) und -morpholid (IIIa). Aus 875 mg 2-Acetyl-6-benzyloxy-naphthalin (Ib), 254 mg Schwefel und 1380 mg Morpholin $3\frac{1}{2}$ Std. bei 140°, dann Eindampfen zur Trockene und Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform gab als erstes Eluat 352 mg III. Aus CCl_4 , Smp. 148–149°.

$C_{23}H_{21}NO_3S$ Ber. C 70,56 H 5,41% Gef. C 70,59 H 5,27%

Das anschliessende, kristalline, etwas weniger reine Eluat (514 mg) wurde in Äthanol/Aceton 10:1 mit Kohle entfärbt und CCl_4 umkrist. Das Präparat (223 mg) wurde mit 10 ml Äthanol, 1 ml Wasser und 1 g KOH 25 Min. unter Rückfluss gekocht, eingedampft und mit 10 ml Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 50 ml Wasser gewaschen und in Äthanol/Aceton 10:3 mit Kohle entfärbt. Aus CCl_4 /Petroläther und Cyclohexan/Petroläther 182 mg IIIa, Smp. 139–140°.

$C_{23}H_{21}NO_4$ Ber. C 73,58 H 5,64% Gef. C 73,62 H 5,48%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung: W. Manser) ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 39. Mitt.: K. Steiner, U. Graf & E. Hardegger, Helv. 54, 845 (1971).
- [2] E. Hardegger, M. Schellenbaum & H. Corrodi, Helv. 46, 1171 (1963).
- [3] E. Hardegger, H. R. Biland & H. Corrodi, Helv. 46, 1354 (1963).
- [4] Diss. J. Seres, Prom. Nr. 3528, ETH Zürich 1964.
- [5] Diss. P. Müller, Prom. Nr. 3588, ETH Zürich 1964.
- [6] Diss. Ch. Egli, Prom. Nr. 3589, ETH Zürich 1964.
- [7] Roy M. Letcher & L. R. M. Nhamo, J. chem. Soc., Perkin Transactions I 1973, 1263.
- [8] A. Stoessl, G. Rock & M. H. Fisch, Tetrahedron Letters, im Druck.
- [9] M. S. Neumann, J. org. Chemistry 9, 518 (1944).
- [10] C. R. Hauser & H. G. Walker, J. Amer. chem. Soc. 68, 1386 (1946).
- [11] A. J. Birch & F. W. Donovan, Chemistry and Ind. 1954, 1047.
- [12] J. B. Carnmalm, Acta chem. scand. 9, 246 (1955).
- [13] R. Robinson & H. N. Rydon, J. chem. Soc. 1939, 1399.
- [14] A. Ormancey & A. Horeau, Bull. Soc. chim. France 1955, 962.