

107. Fukiinsäure und 3'-O-Methyl-fukiinsäure, zwei phenolische Hydroxycarbonsäuren aus *Piscidia Erythrina*

von Werner Heller und Christoph Tamm

Institut für Organische Chemie der Universität, 4056 Basel

(5. III. 75)

Summary. Purification of crude piscidic acid from '*Cortex Piscidiae Erythrinae*', the root bark of *Piscidia Erythrina* L. (*Papilionaceae*), led to the isolation of fukiic acid (5) and 3'-O-methyl-fukiic acid (8). Since partition chromatography with alcoholic solvents produced the corresponding half-esters as artefacts, the acids were transformed to their methyl esters before separation. Spectroscopic methods and comparison with authentic samples from *Petasites japonicus* F. SCHMIDT (*Compositae*) confirmed the structures 5 and 8.

1. Einleitung. – Im Rahmen der Untersuchungen von Eucominsäure (1), einer phenolischen Hydroxycarbonsäure aus *Eucomis punctata* L'HÉRIT. (*Liliaceae*), hatten wir eine grössere Menge Piscidinsäure (2) aus «*Cortex Piscidiae Erythrinae*», der Wurzelrinde von *Piscidia Erythrina* L. (*Papilionaceae*), isoliert [1]¹⁾. Bei der chromatographischen Reinigung von methyliertem, rohem Piscidinsäure-dimethylester erhielten wir in geringer Menge einen weitesten krist. Stoff, der als 3',4'-Di-O-methyl-fukiinsäure-dimethylester (11) erkannt wurde. Die Fukiinsäure (5) selbst wurde erst kürzlich in *Petasites japonicus* F. SCHMIDT (*Compositae*) entdeckt, wo sie als Fukinolsäure mit Kaffeesäure verknüpft vorliegt [3]. Durch direkte Auftrennung der aus *Piscidia* gewonnenen rohen Carbonsäuren bzw. deren Methylester liessen sich schliesslich Fukiinsäure (5) und 3'-O-Methyl-fukiinsäure (8) nachweisen. Im folgenden wird über Isolierung und Struktur der beiden Verbindungen berichtet.

2. Trennung der freien Säuren. – Erste Versuche, die freien Säuren präparativ durch Verteilungschromatographie an schwefelsäurebeschichtetem Celit²⁾ mit *n*-Butanol in Chloroform als Fliessmittel [4] zu reinigen, verliefen unbefriedigend. Die Auftrennung der einzelnen Komponenten war zwar gut, doch traten beim Aufarbeiten der Eluate Sekundärprodukte auf. Schon Smeby *et al.* [5], die Piscidinsäure (2) aus *Narcissus poeticus* L. (*Amaryllidaceae*) isoliert und in ähnlicher Weise gereinigt hatten, berichteten über das Auftreten von «Artefakten»; sie vermuteten darin Veresterungsprodukte. Später erhielten Sakamura *et al.* [3] mit Fukiinsäure und einem methanolischen Fliessmittel hauptsächlich den krist. Fukiinsäure-4-methylester (6)³⁾. Bei unseren Sekundärprodukten handelt es sich um den *n*-Butylester, denn

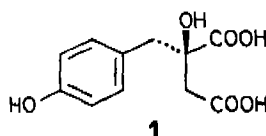
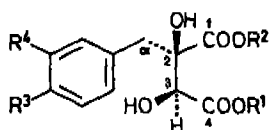
¹⁾ Für botanische Hinweise vgl. [2].

²⁾ Celit ist als Trägermaterial im Vergleich zur üblicherweise verwendeten Kieselsäure sehr preiswert, besitzt aber eine lockere Struktur, was das Vorbereiten der Säulen erschwert.

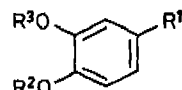
³⁾ Wir verwenden entsprechend den IUPAC-Regeln die Nomenclatur nach dem Weinsäure-Grundgerüst.

die Fraktionen, die 3'-O-Methyl-fukiinsäure (8) enthielten, ergaben nach Umsetzung mit Diazomethan in Äther neben dem Dimethylester 9 den gemischten 3'-O-Methyl-fukiinsäure-(4-*n*-butyl-1-methyl-ester) (10). Die Struktur geht eindeutig aus den spektralen Daten hervor. Das IR.-Spektrum von 10 in KBr weist eine recht intensive (C-H)-Schwingung bei 2960 cm^{-1} auf. Für die Butyloxycarbonyl-Gruppe spricht auch das $^1\text{H-NMR}$.-Spektrum, nämlich das Triplet der beiden Protonen an C(1'') bei 4,14 ppm ($J = 7$ Hz), das Multiplett zwischen 1,25 und 1,58 ppm für die vier übrigen Methylenprotonen, sowie das unsymmetrische Triplet bei 0,90 ppm ($J = 7$ Hz) für die Methylprotonen an C(4''). Das Massenspektrum zeigt das erwartete Molekül-Ion bei m/e 356.

Schema



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
2	H	H	OH	H
3	CH ₃	CH ₃		
4	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OH
5	H	H		
6	CH ₃	H	OH	OCH ₃
7	CH ₃	CH ₃		
8	H	H	OCH ₃	OCH ₃
9	CH ₃	CH ₃		
10	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃
11	CH ₃	CH ₃		



	R ¹	R ²	R ³
12	CH ₃	H	CH ₃
13	CH ₃	CH ₃	H
14	C ₂ H ₅	H	CH ₃
15	C ₂ H ₅	CH ₃	H

Für die dünnschichtchromatographische Trennung der Säuren jedoch erwies sich die Verteilungschromatographie als sehr geeignet. Da die Vorbehandlung des Adsorbens mit Schwefelsäure den Fluoreszenzindikator zerstört, müssen die Substanzen mit Echtblausalz-B- bzw. Vanillin/Schwefelsäure-Reagens sichtbar gemacht werden. Die Anfärbungen sind charakteristisch unterschiedlich (vgl. Tab. 1), und es zeigte sich, dass Vanillin/Schwefelsäure spezifisch auf die *ortho*-Diphenole anspricht, die brilliant rot-violette Flecke ergeben.

3. Trennung der Methylester. - Die chromatographische Reinigung der Säuren in Form ihrer Methylester hat den Vorteil, dass die üblichen Trennverfahren eingesetzt werden können. Die Ester lassen sich aus den Säuren mit Thionylchlorid in abs. Methanol unter milden Bedingungen leicht und quantitativ gewinnen⁴⁾. Der

⁴⁾ Anstelle von Thionylchlorid hatten Sakamura *et al.* [3] mit Erfolg HCl-Gas verwendet. Die Methode nach Bridge *et al.* [6] mit konz. Schwefelsäure lieferte keine befriedigenden Ergebnisse; die Umsetzung verlief nur etwa zu einem Drittel.

nach Eindampfen des Reaktionsgemischs erhaltene ölige Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert und lieferte schliesslich die Dimethylester **3**, **7** und **9** in einem Mengenverhältnis von 120:3:1. Umkristallisieren des Fukiinsäure-dimethylesters (**7**) aus Methylenchlorid ergab farblose Prismen vom Smp. 137–138° (Lit. [3]: 140–142° unkor.); $[\alpha]_D^{24} = +47^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,09$, Aceton). Der 3'-O-Methyl-fukiinsäure-dimethylester (**9**) ergab aus Methylenchlorid/Hexan farblose Kristalle vom Smp. 102–103°; $[\alpha]_D^{24} = +39^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,95$, Chloroform).

4. Struktur. – *Fukiinsäure-dimethylester* (**7**) wurde durch direkten Vergleich mit Material aus *Petasites japonicus* F. SCHMIDT [3] identifiziert. Die Kristalle veränderten sich im Verlauf einiger Monate, vermutlich durch Umwandlung in eine andere Modifikation. Da das IR.-Spektrum in KBr neue, scharfe Banden im Bereich der freien (O–H)-Streckschwingungen bei 3600 cm^{-1} sowie der (C–O)-Streckschwingungen bei 1180 und 1120 cm^{-1} zeigte, dürften an dieser Umwandlung H-Brücken beteiligt sein. Erneutes Umkristallisieren aus Methylenchlorid ergab die ursprüngliche Kristallmodifikation in quantitativer Ausbeute.

Die nahe strukturelle Verwandtschaft von 3'-O-Methyl-fukiinsäure-dimethylester (**9**) mit **7** ging aus den spektralen Daten der Verbindung hervor. Das IR.-Spektrum zeigt nur geringe, aber deutliche Unterschiede. Die HO-Bande bei 3450 cm^{-1} fehlt, die übrigen sind schwächer geworden. Ausserdem tritt die für Methyläther charakteristische Bande bei 2840 cm^{-1} auf. Im NMR.-Spektrum (CDCl_3) erscheint demgemäss bei 3,82 ppm ein zusätzliches Singulett einer Methoxygruppe. Das Massenspektrum zeigt neben dem erwarteten Molekül-Ion bei m/e 314 eine Basisspitze bei m/e 137, entsprechend einem Tropylium-Fragment mit Hydroxy-methoxy-Substitution. Den chemischen Beweis für die Struktur von **9** lieferte schliesslich die Umsetzung mit Diazomethan in Gegenwart von Methanol, die den schon bekannten 3',4'-Di-O-methyl-fukiinsäure-dimethylester (**11**) ergab.

Es blieb noch abzuklären, welche der beiden möglichen Stellungen (C(3') oder C(4')) die Methoxygruppe einnimmt. Dies gelang durch Vergleich der spektralen Daten der isomeren Kreosole **12** und **13** und deren Homologen **14** und **15** (vgl. Tab. 1). Die UV.-Spektren dieser Verbindungen in Methanol/Wasser 9:1 zeigen ein langwelliges Absorptionsmaximum bei etwa 280 nm, das sich bei Zugabe von Base um 12 nm \pm 0,5 nm für die 3'-Hydroxy- und um 15 nm \pm 0,5 nm für die 4'-Hydroxy-Verbindungen bathochrom verschiebt. Werden die Phenole mit Echtrotsalz B (ERB) in Borat-Puffer (0,04 M Borax, pH 9,2) gekuppelt, so entsteht mit den *iso*-Verbindungen eine intensive Rotviolett-Färbung, während in der anderen Reihe nur eine geringe Veränderung der ursprünglich gelben Farbe zu beobachten ist. In den sichtbaren (VIS.-)Spektren beider Reaktionslösungen tritt eine Absorption bei 540 nm auf, doch unterscheiden sich die Absorptionskoeffizienten deutlich.

Die Isomerenpaare lassen sich auch durch Anfärbung auf Dünnschicht gut voneinander unterscheiden, wenn anstelle von Echtrotsalz B als Kopplungsreagens Echtblausalz B (EBB) verwendet wird (vgl. Tab. 1).

Die aus *Piscidia* isolierte Säure **8** bzw. deren Dimethylester **9** verhielten sich wie die Isomeren mit der Methoxygruppe in 3-Stellung. Für dieses Substitutionsmuster spricht ausserdem die negative *Gibb's* Reaktion, die nur auftritt, wenn in *para*-Stellung zu einer phenolischen Hydroxylgruppe kein Substituent vorliegt [7].

Tabelle 1. Ausgewählte UV.- und VIS.-Daten der beschriebenen Verbindungen in Lösung und auf Dünnschicht

Substanz	UV.: λ_{\max} MeOH/H ₂ O 9:1 neutral 0,1 N NaOH	$\Delta\lambda$	VIS.: log ϵ bei 540 nm; ERB; pH 9,2 (Farbe der Lösung)	Dünnschicht EBB/NH ₃ Farbe des Flecks	
2, 3	—	—	—	gelb	
5, 7	—	—	—	violett	
8, 9, 10	279	293,5	14,5	3,25 (gelb)	olivgrün
12	280	295	15	2,90 (gelb)	olivgrün
13	280	291,5	11,5	4,47 (violett)	kirschrot
14	280	295	15	3,11 (gelb)	olivgrün
15	279,5	292	12,5	4,43 (violett)	kirschrot

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.0550.73) danken wir für die finanzielle Unterstützung. Ebenso danken wir Herrn Dr. T. Yoshihara, Universität Sapporo, Japan, für Proben von Fukiinsäure-dimethylester und 3',4'-Di-O-methyl-fukiinsäure-dimethylester, sowie den Herren Dr. J. von Euw und M. Streiff für die hier verwendeten Modellverbindungen. Herrn Dr. H. Lichti, Sandoz A.G., verdanken wir die hochaufgelösten Massenspektren.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Vgl. dazu die Angaben in Lit. [1]. Die 90-MHz-NMR.-Spektren wurden auf einem Bruker-WH90-Gerät mit Fourier-Transform im Spektrollaboratorium des Instituts für Organische Chemie (K. Aegerter) aufgenommen. Die Elution der Säuren wurde bei 254 nm mit einem Uvicord Typ 4701A-Gerät der Firma LKB, Stockholm, verfolgt. Für die pH-Messungen wurde ein pH-Meter Typ E 196 der Firma Metrohm A.G., Herisau, verwendet. Die hochaufgelösten Massenspektren wurden mit einem CEC 21-110B-Massenspektrometer von Dr. H. Lichti, Sandoz A.G., Basel, bei 70 eV aufgenommen. Die Droge «Cortex *Piscidia* *Erythrinae*» wurde von der Firma Siegfried A.G., Zofingen, bezogen und ist botanisch nicht verifiziert.

2. *Isolierung der Säuren.* Die Isolierung der Säuren aus «Cortex *Piscidia* *Erythrinae*» erfolgte nach der in [1] ausführlich beschriebenen Methode.

3. *Verteilungschromatographische Trennung der Säuren.* 150 g gereinigtes Celit 535^{b)} wurden mit 0,7 ml 0,5 N Schwefelsäure pro Gramm wiederholt geschüttelt, darauf in Chloroform aufgeschlämmt und in kleinen Portionen in ein Chromatographierohr eingefüllt. Jede Portion muss dabei sorgfältig mit einer Siebplatte gepackt werden. Nach Auftragen von 4 g Rohsäure in Form eines Adsorbats^{c)} wurde mit Chloroform/*n*-Butanol (linearer Gradient von 0–60% *n*-Butanol; total 9 l Lösungsmittel) eluiert und das Erscheinen der einzelnen Verbindungen mit einem Uvicord-Gerät verfolgt. Die Fraktionen bis 20% *n*-Butanol (150 mg Substanz) wurden nicht weiter untersucht; jene bis 30% *n*-Butanol enthielten 90 mg rohe 3'-O-Methyl-fukiinsäure (8), mit der gleich anschliessend erscheinenden *Piscidinsäure* (2) leicht verunreinigt. Mit 40–55% *n*-Butanol schliesslich wurden 310 mg rohe Fukiinsäure (5) erhalten. Vorsichtiges Eindampfen der Fraktionen im Vakuum, Aufnehmen mit wenig Aceton und Vorsetzen mit einem geringen Überschuss an CH₂N₂ in Äther ergab nach sofortigem Aufarbeiten und Reinigen an Kieselgel (Methylenchlorid/

^{a)} Reinigung: Käufliches Celit 535 wird 2mal mit heissem Wasser und einmal mit heissem Methanol gewaschen und anschliessend über Nacht bei 100° getrocknet.

^{b)} Adsorbat: Die Substanz wurde in 5 ml 0,5 N Schwefelsäure gelöst und unter kräftigem Schütteln auf 8 g Celit gleichmässig aufgezogen.

Methanol 9:1 für die Derivate von **5** und 95:5 für diejenigen von **8**) 30 mg *Fukiinsäure-dimethylester* (**6**), 10 mg *3'-O-Methyl-fukiinsäure-dimethylester* (**9**) und 10 mg *3'-O-Methyl-fukiinsäure-(4-n-butyl-1-methyl-ester)* (**10**). Aus Methylenchlorid/Hexan kristallisierte **10** in feinen farblosen Nadeln vom Smp. 80–81°.

Charakterisierung von 10: IR. (KBr): u.a. Banden bei 3540 (OH, scharf); 3410 (OH, br.); 2960; 2870; 1745, 1735 (C=O); 1605, 1510 (arom.); 1265; 1200; 1120 und 1020 cm^{-1} . – 90-MHz-NMR. (CDCl_3 , vgl. auch Tab. 2): u.a. Signale bei 4,14 (t, 2 H C(1''), $J = 7$ Hz); 1,25–1,58 (m, 4 H C(2'') + C(3'')) und 0,90 (t, 3 H C(4''), $J = 7$ Hz) ppm. – MS. (hochaufgelöst): Molekel-Ion bei m/e 356,1457, Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_8$ 356,1471; Basisspitze bei m/e 137. Für die Daten von **6** und **9** vgl. unter 6.

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten einiger Derivate von *Fukiinsäure* (**5**) und *3'-O-Methyl-fukiinsäure* (**8**)^{a)}

Substanz	C(1)	C(3)	C(4)	C(α)	HO–C(2) ^{b)}	HO–C(3) ^{b)}	C(3')	C(4')	Aryl
7 ^{c)}	3,75 s	4,54 s	3,75 s	3,00/3,22 AB (13,5)	3,2 sehr br.		5,2 ^{b)} sehr br.		6,65 m
9	3,72 s	4,54 d (8,5)	3,73 s	3,02/3,29 AB (13,5)	3,21 s	3,16 d (8,5)	3,82 s	5,50 ^{b)} s	6,7 m
10	3,72 s	4,52 d (8)	d) –	3,02/3,26 AB (13,5)	3,24 s	3,24 d (8)	3,83 s	5,51 ^{b)} s	6,7 m
11 ^{c)}	3,77 s	4,57 br. d (8)	3,77 s	3,08/3,31 AB (13,5)	3,31 br. s	3,31 br. d (8)	3,86 s	3,86 s	6,75 m

^{a)} Es bedeuten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett; ein vorgestelltes br. = breit. Die chemischen Verschiebungen (δ -Werte) sind in ppm angegeben. Die Werte in Klammern stellen die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J) in Hz dar.

^{b)} Tauschen mit D_2O aus.

^{c)} Die Daten dieser Verbindungen stimmen mit den in [3] beschriebenen überein.

^{d)} Für die Werte der *n*-Butyloxy-Gruppe vgl. exper. Teil.

4. *Herstellung der reinen, freien Säuren*. Fukiinsäure (**5**) und 3'-O-Methyl-fukiinsäure (**8**) sind nicht kristallisierbar und werden am besten nach der von *Sahamura et al.* [3] beschriebenen Methode durch Hydrolyse der entsprechenden reinen Ester gewonnen.

5. *Dünnschicht-Verteilungschromatographie der Säuren*. Kieselgel-DC.-Fertigplatten wurden in 2N Schwefelsäure eingetaucht und aufrecht während zwei Tagen an der Luft getrocknet. Die Säuren wurden mit Aceton aufgetragen. Nach Entwickeln der Platten mit *n*-Butanol/Chloroform 1:4 wurden die Flecke mit (a) Echtblausalz-B-Lösung, gefolgt von NH_3 -Dämpfen, oder (b) Vanillin/Schwefelsäure-Reagens, gefolgt von mildem Erwärmen, sichtbar gemacht (vgl. dazu Tab. 1). Rf-Werte: Piscidinsäure (**2**) 0,32; Fukiinsäure (**5**) 0,17; 3'-O-Methyl-fukiinsäure (**8**) 0,40.

6. *Veresterung der Rohsäuren; Fukiinsäure-dimethylester (7) und 3'-O-Methyl-fukiinsäure-dimethylester (9)*. Eine Lösung von 2,5 g (ca. 9 mmol) roher Piscidinsäure in 50 ml Methanol wurde unter Eiskühlung mit 3 ml (ca. 40 mmol) Thionylchlorid versetzt und nach 48 Std. bei RT. im Vakuum eingeeengt. Chromatographic des öligen Rückstands an Kieselgel (100 g; Methylenchlorid mit 0–10% Methanol) ergab, neben einer grösseren Menge reinen Piscidinsäure-dimethylesters (**3**), angereicherte Fraktionen von Fukiinsäure-dimethylester (**7**) und 3'-O-Methyl-fukiinsäure-dimethylester (**9**). Weitere Reinigung mittels Schichtchromatographie (Kieselgel; Benzol/Methanol 8:2 bzw. 9:1, jeweils 2mal entwickelt; Elution mit Methylenchlorid/Methanol 8:2) und über eine Mikrosäule (500 mg Kieselgel; Methylenchlorid/frisch dest. Äther 1:1) lieferte einheitliche Rohprodukte. Aus insgesamt 8,5 g (ca. 30 mmol) Rohsäuren konnten auf diese Weise neben 7,2 g (85% d. Th.) **3** 187 mg (2,2%) **7** und 58 mg (0,7%) **9** erhalten werden. – Zur Umkristallisation wurde **7** mit Hilfe von Aceton in einen Lack übergeführt. Aufnehmen in Methylenchlorid ergab

schliesslich farblose Nadeln vom Smp. 137–138° (Lit. [3]: 140–140,5° unkorrt.); $[\alpha]_D^{24} = +47^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,09$, Aceton). – 9 kristallisierte aus Methylenchlorid/Hexan sehr langsam in farblosen Prismen vom Smp. 102–103°; $[\alpha]_D^{24} = +39^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,95$, Chloroform).

Charakterisierung von 7: Smp. einer authentischen Probe aus *Petasites japonicus* F. SCHMIDT: 137–138°; Misch-Smp. 137–138°. – IR. (frisch krist., KBr): identisch mit Referenz-IR., u.a. Banden bei 3500; 3460; 3340; 2950; 1738, 1728 (C=O); 1600, 1526 (arom.); 1448, 1433 und 1105 cm^{-1} . (Kristalle nach 8 Monaten, KBr): u.a. Banden bei 3600 (OH, scharf); 3460; 3260; 1730 (C=O); 1515; 1438; 1280, 1120 und 1105 cm^{-1} . (CH_2Cl_2): u.a. Banden bei 3550; 1745, 1715 (C=O); 1610; 1520 und 1220 cm^{-1} . – 90-MHz-NMR. (CDCl_3): vgl. Tab. 2.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (300) Ber. C 52,00 H 5,37% Gef. C 51,82 H 5,34%

Charakterisierung von 9: UV. (Methanol/Wasser 9:1): Maxima bei 227 (3,84) und 279 (3,40) nm ($\log \epsilon$); (0,1N NaOH in Methanol/Wasser 9:1): Maxima bei 247 (3,95) und 293,5 (3,54) nm ($\log \epsilon$). – IR. (KBr): u.a. Banden bei 3460, 3280 (OH); 2995, 2940, 2840; 1745, 1720 (C=O); 1600, 1520 (arom.); 1120, 1100; 1050 und 1025 cm^{-1} . – 90-MHz-NMR. (CDCl_3): vgl. Tab. 2. – MS. (hochaufgelöst): Molekel-Ion bei m/e 314,09997, Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8$ 314,10017; Basisspitze bei m/e 137.

7. **3',4'-Di-O-methyl-fukiinsäure-dimethylester (11).** a) Eine Lösung von 3 g (ca. 11 mmol) roher Piscidinsäure in Äther wurde bis zur deutlichen Gelbfärbung mit CH_3N_3 in Äther versetzt und nach 15 Min. eingedampft, der Rückstand in Methanol aufgenommen und 2mal mit einem grossen Überschuss desselben Reagens während 24 Std. im Kühlschrank stehengelassen. Eindampfen ergab schliesslich ein Rohprodukt, das, an Kieselgel chromatographiert (50 g; Methylenchlorid mit 0–5% Methanol), neben Piscidinsäure-dimethylester (3) und dessen 4'-O-Methyl-Derivat 4 in den Fraktionen mittlerer Polarität den 3',4'-Di-O-methyl-fukiinsäure-dimethylester (11) lieferte. Schichtchromatographische Reinigung (Kieselgel; Methylchlorid/Methanol 98:2; vgl. auch unter 6.) ergab schliesslich 50 mg rohes 11, die aus Methylenchlorid/Hexan in farblosen Prismen vom Smp. 116–118° (Lit. [3]: 117–118°) kristallisierten. Die Probe war nach UV. (EtOH) und IR. (KBr) mit einer authentischen Probe aus *Petasites japonicus* F. SCHMIDT identisch; Misch-Smp. 116–118°. – 100-MHz-NMR. (CDCl_3): vgl. Tab. 2. – MS.: Molekel-Ion bei m/e 328; Basisspitze bei m/e 151.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (328) Ber. C 54,87 H 6,14% Gef. C 54,98 H 5,93%

b) Eine Lösung von 3 mg (0,01 mmol) 3'-O-Methyl-fukiinsäure-dimethylester (9) wurde in Gegenwart von Methanol mit CH_3N_3 wie unter a) beschrieben behandelt. Die Aufarbeitung nach 15 Std. lieferte 3 mg 11, die auf Dünnschicht und im IR. (CDCl_3) mit einer Referenzprobe identisch waren. – IR. (CDCl_3): u.a. Banden bei 3540; 2965; 2855; 1740 (C=O); 1610, 1595, 1510 (arom.) und 1030 cm^{-1} .

8. **Lösungen für VIS.-Spektren.** Folgende Lösungen wurden in der angegebenen Reihenfolge vereinigt und das Gemisch sogleich kräftig geschüttelt: 0,5 ml 0,001M des Phenols in Methanol, 2,5 ml frisch zubereitetes 0,004M wässriges Echtrotsalz B und 2,0 ml 0,1M wässriges Borax. Die Messungen erfolgten 2 Std. nach dem Mischen. Der pH der Lösungen wurde mit Hilfe eines Potentiometers bestimmt (Eichpuffer pH 7 und pH 9) und betrug für alle Proben 9,2.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Heller & Ch. Tamm, *Helv.* 57, 1766 (1974).
- [2] A. L. Kapoor, Diss. ETH Zürich 1956; A. L. Kapoor, A. Aebi & J. Büchi, *Helv.* 50, 1574 (1957); J. S. P. Schwarz, A. I. Cohen, W. D. Ollis, E. A. Kaczka & L. M. Jackman, *Tetrahedron* 20, 1317 (1964).
- [3] S. Sakamura, T. Yoshihara & K. Toyoda, *Agric. biol. Chemistry* 37, 1915 (1973); *ibid.* 33, 1795 (1969).
- [4] E. Sondheimer, *Arch. Biochemistry Biophysics* 74, 131 (1958).
- [5] R. R. Smeby, R. Zbinovsky, R. H. Burris & F. M. Strong, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 6127 (1954).
- [6] W. Bridge, F. Coleman & A. Robertson, *J. chem. Soc.* 1948, 257.
- [7] E. E. King, T. J. King & L. C. Manning, *J. chem. Soc.* 1957, 563.