

117. Synthèse du virensate de méthyle

par César Pulgarin et Raffaele Tabacchi*

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel

(I. II. 89)

Synthesis of Methyl Virensate

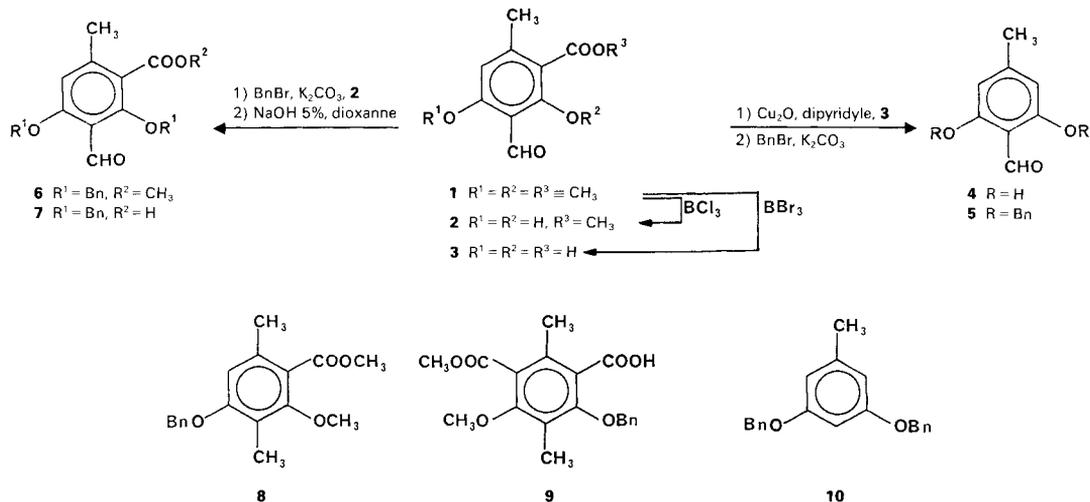
The synthesis of methyl virensate (= methyl 4-formyl-3,8-dihydroxy-1,6,9-trimethyl-11-oxo-11*H*-dibenzo[*b,e*][1,4]dioxepin-7-carboxylate; **18**) by the condensation of the substituted β -orcinol and orcinol units **9** and **10** followed by formylation and demethylation of the depsidone **13** is described.

Introduction. – Parmi les depsidones dérivés du β -orcinol, composés naturels présents dans les lichens dont la structure de base est celle du cycle 11*H*-dibenzo[*b,e*]-dioxépine[1,4]one-11, le cycle S (*schéma 2*) porte parfois le groupe méthyle sous sa forme oxydée d'aldéhyde. Du point de vue biosynthétique, on peut admettre la théorie de *Sala et Sargent* [1] qui explique leur formation par un couplage oxydatif d'une benzophénone substituée conduisant à une grisadiénedione laquelle est ensuite convertie thermiquement en depsidone, ou bien, par la théorie plus récente d'*Elix et al.* [2] qui postulent un réarrangement de *Smiles*. Aucune de ces théories n'explique cependant à quel stade la formylation ou l'oxydation du groupe méthyle de l'acide β -orcinol-carboxylique a lieu.

Un certain nombre de synthèses biomimétiques basées sur ces hypothèses ont été effectuées par ces mêmes auteurs ainsi que par nous-mêmes [3], la formylation ou l'oxydation du groupe méthyle de l'acide β -orcinolcarboxylique intervenant toujours après formation de la depsidone. L'acide virensique (**22**) a ainsi été obtenu par *Sala et Sargent* [4] par photobromation du diméthoxy-3,8-tetraméthyl-1,4,6,9-oxo-11-11*H*-dibenzo[*b,e*]dioxépine[1,4]carboxylate-7 de méthyle. Dans ce travail, nous décrivons la synthèse du virensate de méthyle (**18**) par une formylation directe de la depsidone **13**, suivie d'une déméthylation au moyen du BCl_3 . Contrairement à la littérature [4], le traitement de **18** par LiI dans HMPA n'a pas conduit à l'obtention de l'acide **22** avec le même rendement.

Résultats et discussion. – Notre première idée était de former une benzophénone par couplage des cycles aromatiques déjà porteurs de l'aldéhyde. A cet effet, nous avons préparé les cycles monoaryliques fonctionnalisés (*schéma 1*) en position 3 à partir d'orsellinate ou d'everninate de méthyle qui a été formylé (\rightarrow **1**) [5]. La déméthylation partielle par BCl_3 (\rightarrow **2**), ou totale par BBr_3 (\rightarrow **3**), est suivie d'une décarboxylation (\rightarrow **4**) puis de la protection des groupes phénoliques par PhCH_2Br (\rightarrow **5**). Notons qu'une déméthylation partielle de **1** par BCl_3 donne **2** de manière plus simple que par formylation de l'orsellinate de méthyle selon la méthode de *Gattermann* [6]. Les étapes suivantes sont classiques (\rightarrow **6**,

Schéma 1



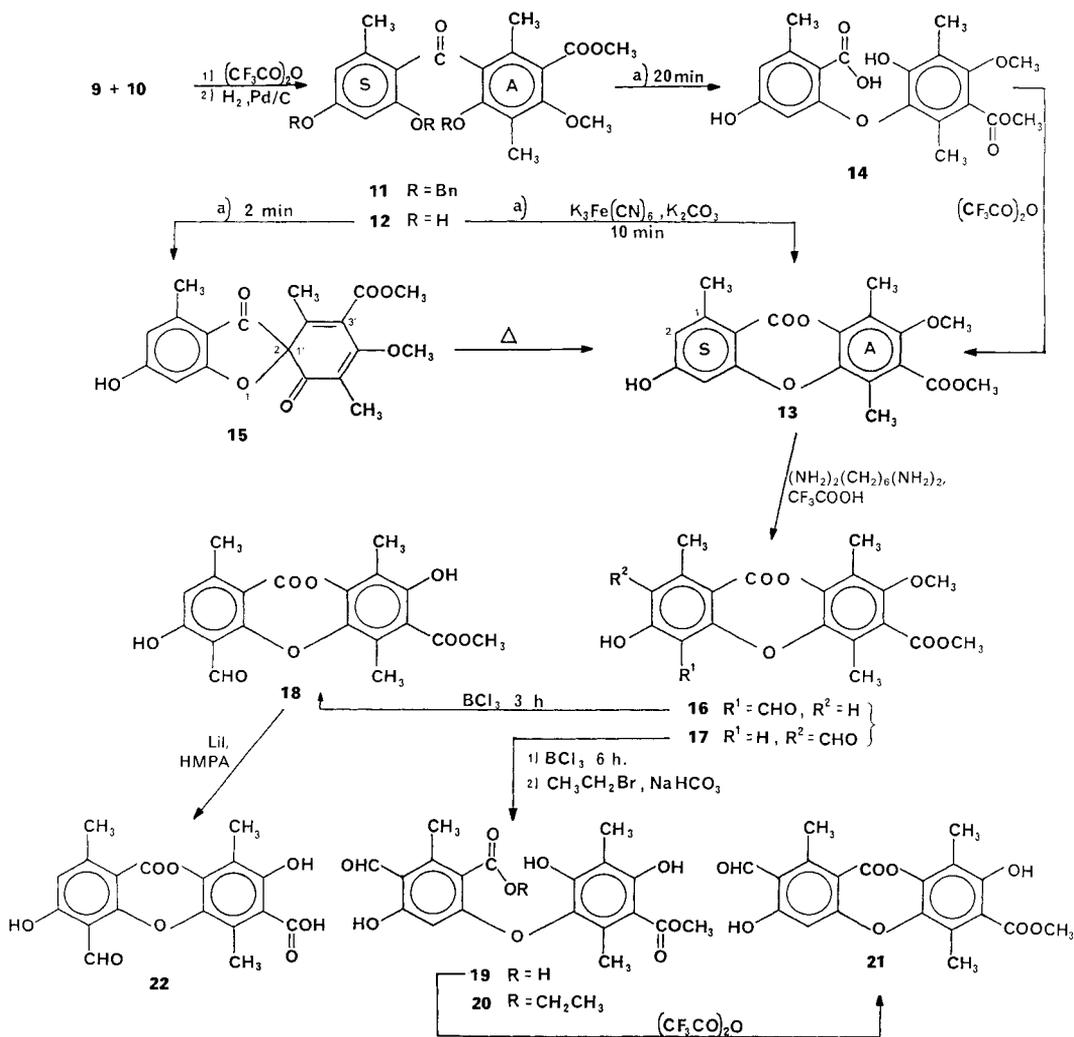
7). Les produits **8** et **9** ont été préparés selon la méthode de *Sala et Sargent* [4], et **10** a été obtenu par dibenzoylation de l'orcinoïl selon la méthode utilisée pour la préparation de **5**.

La réaction de *Friedel-Crafts* en présence d'anhydride trifluoroacétique entre les unités **7** et **8**, ainsi que **5** et **9**, ne conduit pas à la benzophénone attendue, probablement à cause de la désactivation des sites nucléophiles. Par contre, la benzophénone **11** (schéma 2) est obtenue dans les mêmes conditions à partir des unités **9** et **10** avec un rendement de 73%. Après débenzoylation de **11**, le couplage oxydatif de **12**, en solution aqueuse de K_2CO_3 et en présence de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, conduit à trois produits différents en fonction du temps de réaction: après 2 min, on obtient la grisadiendione **15**, une durée de 10 min permet la formation de la depsidone **13** et, après 20 min, l'ester intercyclique de **13** est rompu et l'on obtient l'acide **14**. Ce produit est estérifié pour reformer **13** selon la méthode utilisée pour synthétiser **21** (voir ci-dessous). Le chauffage de **15** à son point de fusion conduit aussi à **13**.

La formylation de **13**, au moyen de l'hexaméthylènetétramine par la méthode de *Duff* modifiée [7], qui utilise l'acide trifluoroacétique comme solvant, conduit à un mélange de **16** et **17**. La déméthylation de **16**, par réaction pendant 3 h avec BCl_3 , donne majoritairement le virensate de méthyle (**18**) avec un rendement de 53%. La même opération a été tentée sur **17** dans le but d'améliorer le rendement de ce type de réaction, mais un temps d'agitation de 6 h produit l'ouverture de l'ester et conduit à l'acide **19** dont nous formons l'ester éthylique **20**. A partir de **19**, on obtient **21** au moyen de l'anhydride trifluoroacétique. Le virensate de méthyle (**18**) a été traité avec le LiI dans l'hexaméthylphosphortriamide (HMPA) afin d'obtenir l'acide virensique (**22**). Dans les nombreux essais réalisés, la présence de **22** a été établie. Bien que le rendement soit très faible, les spectres RMN- ^1H et de masse du produit obtenu sont identiques à ceux décrits dans la littérature [4].

Nous remercions le *Fonds national de la recherche scientifique* (requête N° 2.043-0.86) pour son soutien, MM. Dr. S. Claude et G. Tsoupras pour leur intérêt et les mesures des spectres RMN et SM, Mlle C.-L. Porret et M. J.-A. Gyger pour l'assistance technique.

Schéma 2



Partie expérimentale

Formyl-3-dihydroxy-2,4-méthyl-6-benzoate de méthyle (**2**). a) A 18,2 g (100 mmol) d'orsellinate de méthyle et 35 g de Zn(CN)₂ dans 300 ml d'Et₂O anh. sont additionnés goutte à goutte, sous N₂, à 0°, 40,5 g d'AlCl₃ dans 200 ml d'Et₂O sec. Le mélange est saturé avec du HCl gazeux sec et laissé 18 h à temp. amb. sous N₂. La couche huileuse décantée est séparée de la phase étherée et hydrolysée dans l'eau, le produit précipité est filtré et recristallisé dans EtOH/H₂O: 14,72 g (70%). P. f. 146° ([6]: 146°). RMN-¹H (CDCl₃): 2,53 (s, CH₃-C(6)); 3,96 (s, CH₃O); 6,30 (s, H arom.); 10,34 (s, CHO); 12,41 (s, OH); 12,88 (s, OH).

b) A 9 g (40,3 mmol) de [5] dans 250 ml de CH₂Cl₂ anh., on additionne, sous N₂, pendant 30 min à 0°, 15 g de BCl₃ dans 100 ml de CH₂Cl₂ sec. Après 3,5 h d'agitation à temp. amb., le mélange est hydrolysé dans 300 g de glace, agité 10 min et extrait à l'Et₂O. La phase org. est lavée successivement avec HCl 2N et une soln. sat. en NaCl, puis séchée, filtrée et évaporée: 7,2 g (86%) de **2**.

Acide formyl-3-dihydroxy-2,4-méthyl-6-benzoïque (**3**). Sous N₂, 23,5 g de BBr₃ dans 200 ml de CH₂Cl₂ sec sont ajoutés goutte à goutte à une soln. de 8,96 g (40 mmol) de **2** dans 150 ml de CH₂Cl₂ anh. (–70°). L'agitation est continuée pendant 27 h à temp. amb. On hydrolyse dans 200 g de glace contenant 5 ml de HCl conc. pendant 30 min. Le produit **3** est extrait selon la méthode classique: 7,44 g (96%). P. f. 172° ([8]; 172–173°). RMN-¹H (CDCl₃): 2,6 (s, CH₃-C(6)); 6,36 (s, H arom.); 10,35 (s, CHO); 2,55 (large).

Dihydroxy-2,6-méthyl-4-benzaldéhyde (**4**). Un mélange de 4,5 g (23 mmol) de **3**, 700 mg de 2,2'-bipyridyle et 250 mg de Cu₂O est chauffé à reflux, sous N₂, dans 100 ml de diglyme (9 h). Après dissolution dans l'Et₂O et lavage de la phase org. avec une soln. de HCl 2N, on sèche, filtre et évapore le solvant. Le résidu est recristallisé dans MeOH/H₂O: 2,87 g (81%). P. f. 124° ([19]: 123–124°). RMN-¹H (CDCl₃): 2,27 (s, CH₃-C(4)); 6,21 (s, 2 H arom.); 10,28 (s, CHO).

Bis(benzyloxy)-2,6-méthyl-4-benzaldéhyde (**5**). A 2,8 g (18,4 mmol) de **4** et 20 g de K₂CO₃ anh. refroidis à 0°, on ajoute, sous N₂, 70 ml de DMF anh., puis 10 g de PhCH₂Br. La suspension est chauffée 10 h à 50°, diluée dans 200 ml d'Et₂O, filtrée, lavée avec NaOH 2N, séchée et évaporée. Le résidu est recristallisé dans Et₂O/ligroïne: 3,8 g (60%). P. f. 117°. RMN-¹H (CDCl₃): 2,30 (s, CH₃-C(4)); 5,13 (s, 2 PhCH₂O); 6,46 (s, 2 H arom.); 7,40 (m, 10 H arom.); 11,00 (s, CHO).

Bis(benzyloxy)-2,4-formyl-3-méthyl-6-benzoate de méthyle (**6**). Selon la méthode employée pour la synthèse de **5**, mais à 80° (14 h), 12,6 g (60 mmol) de **2** donnent 16,4 g (69%) de **6**. RMN-¹H (CDCl₃): 2,33 (s, CH₃-C(6)); 3,76 (s, CH₃O); 5,05 (s, PhCH₂O); 5,20 (s, PhCH₂O); 6,72 (s, H arom.); 7,42 (m, 10 H arom.); 10,48 (s, CHO).

Acide bis(benzyloxy)-2,4-formyl-3-méthyl-6-benzoïque (**7**). Pendant 18 h, 22 g (30,6 mmol) de **6** sont chauffés à 90° dans une soln. de 150 ml de dioxanne et 150 ml de KOH aq. à 5%. Après refroidissement, on acidifie avec 200 ml de HCl 2N et on extrait à l'AcOEt. Après lavage, séchage, évaporation et recristallisation (CHCl₃/hexane), on obtient 6,9 g (81%) de **7**. P. f. 163°. RMN-¹H ((D₆)éthanol): 2,51 (s, CH₃-C(6)); 5,08 (s, PhCH₂O); 5,22 (s, PhCH₂O); 6,75 (s, H arom.); 7,39 (m, 10 H arom.); 10,48 (s, CHO).

Benzyloxy-4-[bis(benzyloxy)-2,4-méthyl-6-benzoyl]-3-méthoxy-6-diméthyl-2,5-benzoate de méthyle (**11**). Sous N₂, 20 ml de (CF₃CO)₂O dans 30 ml de CH₂Cl₂ sont additionnés lentement à 7,6 g (22 mmol) de **9** dans 50 ml de CH₂Cl₂ sec. On laisse revenir à temp. amb., et on ajoute goutte à goutte 5,8 g (19 mmol) de **10** dans 50 ml de CH₂Cl₂ anh. La soln. est agitée pendant 4 h diluée avec l'Et₂O et lavée successivement avec H₂O, NH₄OH dil. (récupération de l'excès de **9**) et H₂O sat. en NaCl. Après évaporation et recristallisation dans CHCl₃/CH₃OH, on obtient 8,75 g (73%). P. f. 93–94° (Et₂O). RMN-¹H (CDCl₃): 2,03 (s, CH₃-Ar); 2,07 (s, CH₃-Ar); 2,29 (s, CH₃-Ar); 3,75 (s, CH₃O); 3,87 (s, CH₃O); 4,78 (s, 2 PhCH₂O); 6,34 (s, H arom.); 6,39 (s, H arom.); 6,95–7,40 (2 m, 15 H arom.).

Hydroxy-4-(dihydroxy-2',4'-méthyl-6'-benzoyl)-3-méthoxy-6-diméthyl-2,5-benzoate de méthyle (**12**). A 8,7 g (13,8 mmol) de **11** dilué dans 200 ml d'AcOEt, on ajoute 2 g de Pd/C 10% en suspension dans 30 ml d'AcOEt et 2 gouttes d'HCl conc. La soln. est agitée dans un hydrogénéateur jusqu'à la fin de l'adsorption d'H₂, filtrée (millipore) et évaporée. Le résidu est purifié par chromatographie 'flash' sur gel de silice (Et₂O/ligroïne/AcOH 60:40:1), puis recristallisé dans Et₂O/hexane: 4,32 g (87%). P. f. 137–138°. RMN-¹H (CDCl₃): 1,8 (s, CH₃-Ar); 1,91 (s, CH₃-Ar); 2,17 (s, CH₃-Ar); 3,80 (s, CH₃O); 3,9 (s, CH₃O); 6,15 (s, H arom.); 6,27 (s, H arom.).

Hydroxy-3-méthoxy-8-triméthyl-1,6,9-oxo-11-11H-dibenzo[b,e]dioxépine[1,4]carboxylate-7 de méthyle (**13**). Une soln. de 1 g de K₃[Fe(CN)₆] dans 450 ml de H₂O est additionnée en une fois à une soln. de 3,6 g (10 mmol) de **12** et 26 g de K₂CO₃ dans 800 ml d'H₂O. Après 10 min d'agitation, on acidifie avec du HCl dil., extrait à l'Et₂O, lave avec H₂O sat. en NaCl, sèche et évapore. Le produit est cristallisé dans CHCl₃/ligroïne: 2,68 g (75%). P. f. 204–205°. RMN-¹H (CDCl₃): 2,26 (s, CH₃-Ar); 2,32 (s, CH₃-Ar); 2,44 (s, CH₃-Ar); 3,74 (s, CH₃O); 3,93 (s, CH₃O); 6,56 (s, 2 H arom.). SM: 358 (84, M⁺), 343 (37, M⁺ – Me), 330 (M⁺ – MeO), 298 (51, M⁺ – COOMe), 283 (85), 255 (38).

Si l'agitation est prolongée à 20 min, le produit majoritaire est l'*acide [hydroxy-2'-méthoxy-4'-(méthoxycarbo-nyl)-5'-diméthyl-3',6'-phenoxy]-2-hydroxy-4-méthyl-6-benzoïque* (**14**). P. f. 155° (AcOEt/ligroïne). RMN-¹H (CDCl₃/(D₆)DMSO): 2,13 (s, 2 CH₃-Ar); 2,39 (s, CH₃-Ar); 3,75 (s, CH₃O); 3,89 (s, CH₃O); 5,98 (s, H arom.); 6,39 (s, H arom.). SM: 332 (40, M⁺ – CO₂), 311 (20), 285 (13,5), 271 (6), 257 (7), 225 (5), 193 (8), 179 (5), 107 (19).

Hydroxy-6-méthoxy-4'-triméthyl-2',4',5'-dioxo-3,6'-spiro[benzo[b]furan-2(3H),1'-cyclohexadiène-2',4']-carboxylate-3' de méthyle (**15**). On procède selon la méthode utilisée pour la synthèse de **13**, à partir de 500 mg de **12**, mais en ramenant le temps de réaction à 2 min: 400 mg (80%). P. f. 155–156° (AcOEt). RMN-¹H (CDCl₃): 1,77 (s, CH₃); 1,92 (s, CH₃); 2,40 (s, CH₃-Ar); 3,87 (s, CH₃O); 4,05 (s, CH₃O); 6,28 (s, H arom.); 6,52 (s, H arom.).

Formylation de 13. Une soln. de 2,4 g (6,7 mmol) de **13** et 1,041 g (7,37 mmol) de hexaméthylènetétramine dans 150 ml de CF₃COOH est chauffée à reflux pendant 24 h, puis hydrolysée dans H₂O (5 h, 60°). La soln. est extraite avec Et₂O, lavée avec H₂O sat. en NaCl, séchée, filtrée et évaporée. Le résidu est purifié par CC sur gel de silice (Et₂O/CHCl₃/ligroïne 15:40:45). Le premier produit élué est le *formyl-4-hydroxy-3-méthoxy-8-triméthyl-1,6,9-*

oxo-11-11H-dibenzo[b,e]dioxépine[1,4]carboxylate-7 de méthyle (**17**): 325 mg (12,5%). P. f. 153–154°. RMN-¹H (CDCl₃): 2,36 (s, 2 CH₃–Ar); 2,53 (s, CH₃–Ar); 3,76 (s, CH₃O); 3,92 (s, CH₃O); 6,71 (s, H arom.); 10,68 (s, CHO); 12,17 (s, OH). SM: 386 (72, M⁺), 371 (40), 358 (73), 343 (38), 327 (39), 326 (34), 311 (100), 299 (25), 283 (40), 271 (29), 245 (20), 207 (18), 180 (41), 167 (13).

La deuxième bande correspond au *formyl-2-hydroxy-3-méthoxy-8-triméthyl-1,6,9-oxo-11-11H-dibenzo[b,e]dioxépine[1,4]carboxylate-7 de méthyle* (**16**): 373 mg (14,4%). P. f. 154–155°. RMN-¹H (CDCl₃): 2,27 (s, CH₃–Ar); 2,36 (s, CH₃–Ar); 2,76 (s, CH₃–Ar); 3,75 (s, CH₃O); 3,92 (s, CH₃O); 6,71 (s, H arom.); 10,34 (s, CHO); 12,63 (s, OH). SM: 386 (100, M⁺), 371 (29), 358 (74), 343 (39), 327 (46), 326 (56), 311 (100), 299 (27), 283 (51), 271 (24), 245 (22), 227 (12).

Formyl-4-dihydroxy-3,8-triméthyl-1,6,9-oxo-11-11H-dibenzo[b,e]dioxépine[1,4]carboxylate-7 de méthyle (= *virensate de méthyle*; **18**). Sous N₂, 500 mg de BCl₃ dans 15 ml de CH₂Cl₂ anh. sont ajoutés goutte à goutte à une soln. de 270 mg (0,7 mmol) de **16** dans 15 ml de CHCl₃ (à 0°). Après 3 h d'agitation à temp. amb., le mélange est versé dans 10 g de glace, agité 5 min et extrait à l'Et₂O. La phase org. est lavée avec HCl 2N puis une soln. sat. en NaCl, séchée, filtrée et évaporée. Le résidu est purifié par recristallisation dans Et₂O/hexane: 137 mg (53%). P. f. 214–215° ([10]: 214–215°). RMN-¹H (CDCl₃): 2,28 (s, CH₃–Ar); 2,53 (s, CH₃–Ar); 2,58 (s, CH₃–Ar); 3,96 (s, CH₃O); 6,7 (s, H arom.); 10,71 (s, CHO). SM: 372 (63, M⁺), 340 (34, M⁺ – MeO), 312 (81, 340 – CO), 285 (47), 272 (77), 258 (100), 245 (18), 230 (16).

Formyl-2-dihydroxy-3,8-triméthyl-1,6,9-oxo-11-11H-dibenzo[b,e]dioxépine[1,4]carboxylate-7 de méthyle (**21**). A partir de **17**, selon la méthode utilisée pour la synthèse de **18**, mais en prolongeant la durée de réaction à 6 h. Le résidu est purifié par CC sur gel de silice (Et₂O/CHCl₃/ligroïne 70:20:10). Le produit majoritaire est l'*acide [dihydroxy-2',4'-(méthoxycarbonyl)-5'-diméthyl-3',6'-phenoxy]-6-formyl-3-hydroxy-4-méthyl-2-benzoïque* (**19**; 35%). P. f. 226°. RMN-¹H (CDCl₃/(D₆)DMSO): 2,11 (s, CH₃–Ar); 2,35 (s, CH₃–Ar); 2,68 (s, CH₃–Ar); 3,94 (s, CH₃O); 6,01 (s, H arom.); 10,25 (s, CHO); 11,95 (s, OH); 12,58 (s, OH). SM: 390 (16, M⁺), 372 (22, M⁺ – H₂O), 346 (52, M⁺ – CO₂), 314 (100, 346 – MeOH), 299 (28), 286 (43), 271 (35), 258 (37), 243 (28).

A partir de l'acide **19** on prépare l'ester éthylique: 10 mg de **19**, 50 mg de NaHCO₃ et 0,3 ml de BrCH₂CH₃ sont agités dans 5 ml de DMF anh. pendant 4 h à temp. amb. La soln. est diluée dans 50 ml d'Et₂O, puis lavée avec une soln. sat. en NaCl. Après séchage (MgSO₄) et évaporation, le résidu est purifié par CC sur minicolonne de silicagel (Et₂O/CHCl₃/ligroïne 10:30:60). Le produit majoritaire obtenu est le *[dihydroxy-2',4'-(méthoxycarbonyl)-5'-diméthyl-3',6'-phenoxy]-6-formyl-3-hydroxy-4-méthyl-2-benzoate d'éthyle* (**20**). P. f. 180° (ligroïne). RMN-¹H (CDCl₃): 1,45 (t, CH₃CH₂); 2,12 (s, CH₃–Ar); 2,37 (s, CH₃–Ar); 2,63 (s, CH₃–Ar); 3,94 (s, CH₃O); 4,51 (q, CH₃CH₂O); 6,05 (s, H arom.); 10,22 (s, CHO); 11,96 (s, OH); 12,31 (s, OH). SM: 418 (53, M⁺), 387 (5, M⁺ – MeO), 372 (52, M⁺ – EtOH), 340 (71, 372 – MeOH), 312 (100, 340 – CO), 285 (36), 272 (55), 258 (53), 245 (16).

A 10 mg de **19** dans 2 ml de CH₂Cl₂ sec, on ajoute, sous N₂, 0,2 ml de (CF₃CO)₂O. On agite pendant 2 h, puis le solvant est évaporé: 7 mg de **21** brut. RMN-¹H (CDCl₃): 2,30 (s, CH₃–Ar); 2,65 (s, CH₃–Ar); 2,77 (s, CH₃–Ar); 4,00 (s, CH₃O); 6,77 (s, H arom.); 10,35 (s, CHO); 11,65 (s, OH); 12,66 (s, OH).

Acide formyl-4-dihydroxy-3,8-triméthyl-1,6,9-oxo-11-11H-dibenzo[b,e]dioxépine[1,4]carboxylique-7 (= *acide virensique*; **22**). Pendant 25 h, 40 mg (0,01 mmol) de **18** et 1 g de Lil anh. sont chauffés à 100° (temp. du bain) dans 5 ml de HMPA. Le mélange est versé dans HCl dil. et extrait avec l'AcOEt. On lave avec une soln. dil. de Na₂S₂O₃, puis on sèche et évapore. Rdt. 3–4%. RMN-¹H (CDCl₃): 2,24 (s, CH₃–Ar); 2,52 (s, CH₃–Ar); 2,70 (s, CH₃–Ar); 6,70 (s, H arom.); 10,76 (s, CHO). RMN-¹H ((D₆)DMSO): 2,14 (s, CH₃–Ar); 2,44 (s, CH₃–Ar); 2,51 (s, CH₃–Ar); 6,84 (s, H arom.); 10,6 (s, CHO). SM: 359 (21), 358 (100, M⁺), 341 (15), 340 (52), 314 (17), 313 (21), 312 (87), 311 (13), 286 (9), 285 (29), 284 (23), 283 (10), 273 (10), 272 (51), 259 (14), 258 (63), 257 (25), 256 (30), 245 (25), 230 (20), 209 (10), 207 (12), 180 (14), 179 (38), 177 (26), 170 (17), 152 (11), 151 (9), 150 (9), 134 (10), 131 (9), 106 (26), 105 (21).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. Sala, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 855.
- [2] J. A. Elix, U. A. Jenie, J. L. Parker, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 1451.
- [3] C. Pulgarin, R. Tabacchi, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 945; J. Gunzinger, R. Tabacchi, *ibid.* **1985**, *68*, 1940.
- [4] T. Sala, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 877.
- [5] C. Pulgarin, R. Tabacchi, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 876.
- [6] W. B. Whalley, *J. Chem. Soc.* **1949**, 3278.
- [7] W. E. Smith, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3972.
- [8] Y. Asahina, S. Shibata, 'Chemistry of Lichen Substances', A. Asher and Co., Amsterdam, 1971, p. 96.
- [9] A. St. Pfau, *Helv. Chim. Acta* **1934**, *17*, 1319.
- [10] K. Aghoramurthy, K. G. Sarma, T. R. Seshadri, *Tetrahedron* **1961**, *12*, 173.