

## SYNTHESE DER LUNULARSÄURE\*

SIEGFRIED HUNECK und KLAUS SCHREIBER

Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-401, Halle/Saale, Weinberg, DDR

(Eingegangen 14 Dezember 1976)

Key Word Index—Lunularic acid; plant growth regulator.

**Abstract**—A ten-step synthesis of lunularic acid, starting from phenyl  $\beta$ -chloropropionate is described. Detailed spectroscopic data are given for lunularic acid and derivatives for the first time.

Lunularsäure (3,4'-Dihydroxybibenzyl-2-carbonsäure) ist ein Wachstumsregulator, der bisher nur in Lebermoosen und Algen nachgewiesen wurde [1]. Die Synthese der Lunularsäure, die mit Dihydrohydrangeasäure identisch ist, wurde bereits 1930 von Asahina und Asano [2], ausgehend von 3-Methoxyphthalsäureanhydrid, beschrieben; jedoch ist die Ausbeute sehr schlecht. Eine zweite Synthese haben Arai *et al.* [3] veröffentlicht, wobei die entscheidende Zwischenstufe, 3-Methoxyhomophthalsäure, in einer Diels-Alder Reaktion aus 1-Methoxycyclohexa-1,3-dien und Allen-1,3-dicarbonsäuredimethylester erhalten wird. Nachstehend wird über einen alternativen Weg zur 3-Methoxyhomophthalsäure und zur Lunularsäure berichtet.

$\beta$ -Chlorpropionsäurephenylester (1) wird mit  $\text{AlCl}_3$  in einer Fries'schen Verschiebung in 7-Hydroxyindan-1-on (2) [4] umgelagert, das mit  $\text{MeJ-K}_2\text{CO}_3$  7-Methoxyindan-1-on (3) gibt. Die Methoxyverbindung 3 wird auf bekanntem Wege [5] über 7-Methoxy-2-oximinoindan-

1-on (4) in 7-Methoxyindan-1,2-dion (5) umgewandelt, das oxydativ mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{AcOH}$  [6] zur 3-Methoxyhomophthalsäure (6) gespalten wird. 6 wird mit Anisol zum 8-Methoxy-3-p-methoxyphenylisocumarin (7) kondensiert, dieses zur 3,4'-Dimethoxybibenzyl-2-carbonsäure (8) hydriert und 8 zur Lunularsäure (9) entmethyliert [3]. 9 liefert mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  Lunularsäuremethylester (10) und mit  $\text{Ac}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$  Di-O-acetylunularsäure (11), während 8 mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  Di-O-methylunularsäuremethylester (12) gibt.

Die NMR-Daten der Verbindungen 8 bis 12 waren bisher nicht bekannt und sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

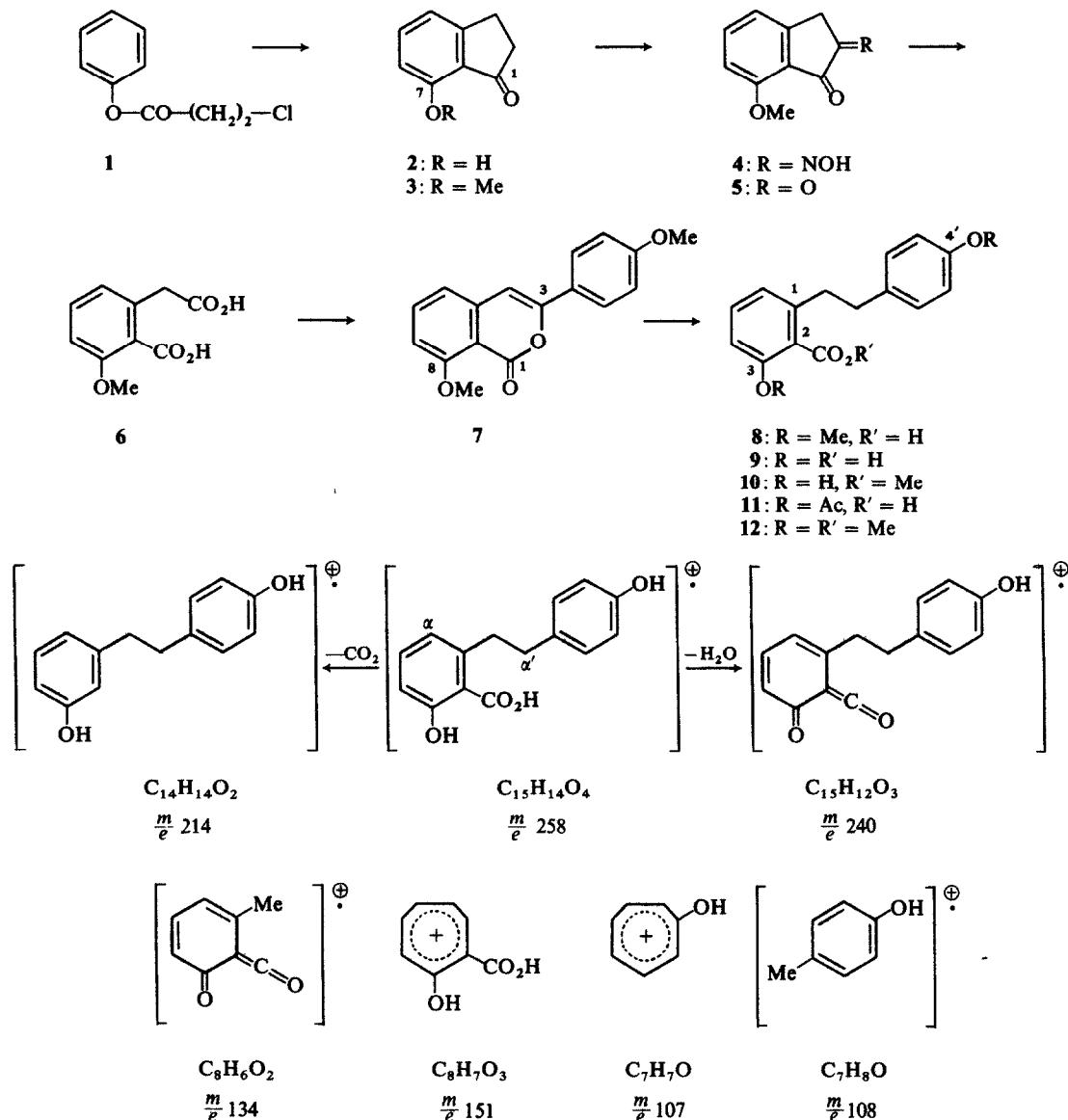
Bis auf den Dimethyläthermethylester 12, der ein scharfes Singulett für die  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Brücke gibt, zeigen die NMR-Spektren von 8, 9, 10 und 11 ein AA'BB'-System für die beiden miteinander koppelnden  $-\text{CH}_2-$ -Gruppen.

Das Massenspektrum der Lunularsäure ist durch

\* Mitt. 19 'Moosinhaltsstoffe'. Mitt. 18: Huneck, S. (1976) *Tetrahedron* **32**, 109.

Tabelle 1. NMR-Daten von Di-O-methylunularsäure (8), Lunularsäure (9), Lunularsäuremethylester (10), Di-O-acetylunularsäure (11) und Di-O-methylunularsäuremethylester (12)

Verbindung	Frequenz (MHz)	Lösungsmittel	3'-OAc 4'-OAc	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	3'-OMe 4'-OMe	$-\text{CO}_2\text{Me}$	arom. H	$-\text{OH}$ $-\text{CO}_2\text{H}$
8	60	$\text{CDCl}_3$	—	bs 3,05	s 3,86 s 3,98	—	m 6,75-7,55	11,35
8	100	$\text{CDCl}_3$	—	sym. m 3,01	s 3,82 s 3,95	—	m 6,80-7,50	
9	60	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	—	sym. m 3,16	—	—	m 6,72-7,55	
9	100	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	—	sym. m 3,00	—	—	m 6,65-7,35	
10	60	$\text{CDCl}_3$	—	sym. m 3,02	—	s 4,03	m 6,64-7,50	bs 11,44
10	100	$\text{CDCl}_3$	—	sym. m 2,94	—	s 3,95	m 6,60-7,35	
11	60	$\text{CDCl}_3$	s 2,33	bs 3,10	—	—	m 7,00-7,60	bs 9,82
12	60	$\text{CDCl}_3$	—	s 2,87	s 3,83 s 3,86	s 3,97	m 6,70-7,46	—
12	100	$\text{CDCl}_3$	—	s 2,78	s 3,75 s 3,80	s 3,94	m 6,74-7,35	—



Schema 1. Massenspektrometrische Fragmentierung der Lunularsäure bei Elektronenstoß.

**Wasserabspaltung, Decarboxylierung und Fragmentierung zwischen den  $\alpha$  und  $\alpha'$ -C-Atomen gekennzeichnet:** Schema 1. Die Massenspektren der Lunularsäure-derivate sind analog zu interpretieren.

#### EXPERIMENTELLES

Alle IR-Spektren wurden in KBr, die UV-Spektren in MeOH und die NMR-Spektren mit einem Zeiss ZKR 60 bzw. einem Varian HA 100 mit TMS als internem Standard aufgenommen; die NMR-Daten sind in ppm der  $\delta$ -Skala. Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrographen von M. v. Ardenne aufgenommen; T ist die Verdampfertemperatur und  $t_e$  die Expositionzeit.

**$\beta$ -Chloropropionsäurephenylester (1).** Aus 175 g  $\beta$ -Chloropropionylchlorid (aus 169 g  $\beta$ -Chloropropionsäure [7] und 120 ml SOCl<sub>2</sub> in 3 hr unter Rückfluß und Destillation; 156 g Säurechlorid vom Kp.<sub>100</sub> 85°) und 130 g PhOH mit 10 ml

POCl<sub>3</sub> in 3 hr auf dem Wasserbad. Nach üblicher Aufarbeitung und Destillation 229 g 1 vom Kp.<sub>12</sub> 135°, in Übereinstimmung mit den Angaben von Mayer und Zütphen [4].

**7-Hydroxyindan-1-on (2).** Nach Mayer und Zütphen [4] aus 178 g 1 und 356 g AlCl<sub>3</sub> in 1 hr bei 50–70°, 5 hr bei 95–100° und 1 hr bei 170–180°. Nach Wasserdampfdestillation und Kristallisation aus MeOH 49 g (34,3 %) Nadeln vom Schmp. 108–110°; nach [4] Schmp. 111°. IR,  $\nu$  <sub>max</sub> 722, 788, 838, 900, 970, 994, 1060, 1160, 1180, 1200, 1244, 1294, 1330, 1410, 1440, 1470, 1600, 1670, 3000 und 3440 cm<sup>-1</sup>, NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2,45–3,15 (4 H, m, —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—), 6,58–7,47 (3 H, m, arom. —H), 9,03 (1 H, bs, —OH).

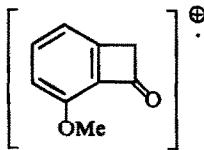
**7-Methoxyindan-1-on (3).** Aus 49 g 2 in 50 ml Me<sub>2</sub>CO mit 50 ml MeJ und 50 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 6 hr unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren des anorganischen Anteiles wird das Filtrat *in vacuo* eingedampft und der Rückstand in 300 ml CHCl<sub>3</sub> über 100 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität II, neutral) chromatographiert, wobei ein farbloses Öl resultiert, das beim Abkühlen kristallisiert; nach

Kristallisation aus  $C_6H_6$ -Hexan 55,5 g (100%) glänzende Prismen vom Schmp. 97–99°. Gef. C, 74,09; H, 6,25. Ber. für  $C_{10}H_{10}O_2$  (162,2): C, 74,05; H, 6,22. IR,  $\nu_{max}$  720, 780, 796, 840, 932, 990, 1022, 1062, 1080, 1178, 1194, 1230, 1272, 1292, 1340, 1400, 1438, 1478, 1580, 1680, 1688 und 3440  $cm^{-1}$ . NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ): 2,48–3,33 (4 H, m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 3,96 (3 H, s,  $-\text{OMe}$ ), 6,74–7,73 (3 H, m, arom.  $-\text{H}$ ).

**7-Methoxy-2-oximinoindan-1-on (4).** Zu einer Lösung von 53 g 3 und 36 g *iso*-Amylnitrit in 400 ml  $C_6H_6$  werden bei 40° unter Röhren und Kühlung innerhalb von 10 min 20 ml conc HCl zugetropft; nach weiteren 30 min bei 40° wird abgekühlt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit  $C_6H_6$  gewaschen, bei 20° getrocknet und aus 200 ml MeOH umkristallisiert: 38,4 g (65,28 %) 4 in gelblichen Prismen vom Schmp. 194–195° (Zers.). Heinzelmann et al. [8] geben einen Zersetzungspunkt von etwa 250° an. IR,  $\nu_{max}$  690, 734, 780, 802, 908, 950, 1020, 1034, 1072, 1180, 1198, 1248, 1276, 1292, 1342, 1360, 1416, 1450, 1492, 1600, 1650, 1710, 3000 und 3400  $cm^{-1}$ .

**7-Methoxyindan-1,2-dion (5).** In eine Suspension von 38,4 g feinzerriebenem Oximinoketon 4 in 80 ml 30-proz. Formalin wird unter Röhren und Kühlung etwa 3–4 min lang HCl eingeleitet, wobei unter Erwärmung auf 50–60° das Oximinoketon mit gelber Farbe in Lösung geht und sich nach etwa 5 min das Diketon 5 kristallin ausscheidet. Nach 15 min bei 40° wird mit 40 ml  $H_2O$  verdünnt, der Ansatz abgekühlt, das Diketon abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, bei 20° getrocknet und aus MeOH– $H_2O$  umkristallisiert: 31,4 g (87,9 %) gelbe Nadeln vom Schmp. 152–153°. Gef. C, 68,14; H, 4,60. Ber. für  $C_{10}H_8O_3$  (176,2): C, 68,18; H, 4,58. IR,  $\nu_{max}$  690, 764, 804, 880, 936, 952, 1058, 1130, 1190, 1210, 1268, 1288, 1330, 1376, 1436, 1458, 1480, 1580, 1698, 1740, 2950 und 3080  $cm^{-1}$ . NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ): 3,47 (2 H, s,  $-\text{CH}_2-$ ), 3,93 (3 H, s,  $-\text{OMe}$ ), 6,70–7,80 (3 H, m, arom.  $-\text{H}$ ). MS (⊕,  $T_v$  90°,  $t_E$  10 sec):  $m/e$  192 ( $[\text{M} + 0]$ ), 10 %, 176 ( $\text{M}^{\oplus}$ ), 70, 162 ( $[\text{M} - \text{CH}_2]^{\oplus}$ ), 42, 149 (72), 148 ( $[\text{M} - \text{CO}]^{\oplus}$ ), 100, 133 (43), 119 (43), 105 (88), 91 (64), 90 (91).

**3-Methoxyhomophthalsäure (6).** Zu einer Suspension von 31,4 g feinzerriebenem Diketon 5 in 200 ml Eisessig werden unter Röhren bei 40° innerhalb von 30 min 60 ml 15-proz.  $H_2O_2$  getropft, wobei das Diketon in Lösung geht; es wird noch 15 min bei 40° gerührt, der Ansatz in *vacuo* eingedampft, der Rückstand mit 500 ml EtOAc ausgekocht, der schwerlösliche Anteil (A) in der Hitze abgesaugt, das Filtrat mit Aktivkohle behandelt und auf etwa 100 ml eingeengt: 20 g (52 %) 6 in Nadeln vom Schmp. 164–165°. Matsui et al. [9] geben den Schmp. 165° und Guyot und Molho [10] den Schmp. 161–162° an. IR,  $\nu_{max}$  714, 756, 780, 812, 828, 940, 1070, 1130, 1218, 1268, 1294, 1332, 1408, 1432, 1470, 1580, 1670, 1690, 2650 und 3000  $cm^{-1}$ . MS (⊕,  $T_v$  105°,  $t_E$  10 sec):  $m/e$  210 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 46 %), 192 ( $[\text{M} - \text{H}_2O]^{\oplus}$ ), 64, 167 (32), 166 ( $[\text{M} - \text{CO}_2]^{\oplus}$ ), 88, 165 (48), 164 (86), 149 (72), 148



100), 147 (24), 146 (51), 135 (46), 134 (26), 132 (32),

121 (36), 119 (48), 105 (65), 91 (50), 90 (85). Der in EtOAc schwer lösliche Anteil A schmilzt bei 235–237° und wurde bisher nicht weiter untersucht.

**8-Methoxy-3-p-methoxyphenylisocumarin (7).** Nach der Vorschrift von Arai et al. [3] aus 18,3 g 6 und 18,3 g Anisol in 210 ml 85-proz.  $H_3PO_4$  mit 320 g  $P_2O_5$ . Nach Chromatographie in  $CH_2Cl_2$  über 400 g Kieselgel und Kristallisation aus EtOH 8,62 g (35 %) schwach gelbliche Prismen vom Schmp. 156–157°; nach erneuter Kristallisation aus EtOH Schmp. 161–162°. Nach [3] Schmp. 162–163,5°. IR,  $\nu_{max}$  700, 818, 842, 900, 1000, 1030, 1058, 1092, 1110, 1172, 1218, 1250, 1272, 1294, 1328, 1472, 1510, 1560, 1590, 1630, 1708 und 2950  $cm^{-1}$ . UV,  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 218 (4,50), 240 (4,36), 260 (4,45), 278 (4,37), 306 (4,42), 317 (4,41) und 362 nm (4,43). NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ): 3,88 (3 H, s,  $-\text{OMe}$ ), 4,03 (3 H, s,  $-\text{OMe}$ ), 6,73–7,93 (7 H, m, arom.  $-\text{H}$ ). MS (⊕,  $T_v$  115°,  $t_E$  1 sec):  $m/e$  282 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 100 %), 254 ( $[\text{M} - \text{CO}]^{\oplus}$ ), 66, 239 (35), 211 (44), 195 (10), 135 (27).

**3,4-Dimethoxybibenzyl-2-carbonsäure (Di-O-methylullularsäure) (8).** Nach Arai et al. [3] durch Hydrierung von 3 g 7 in 100 ml Eisessig mit 3 g 10-proz. Pd–C in 18 hr. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird der Ansatz in *vacuo* eingedampft, die ätherische Lösung des Rückstandes mit 10-proz.  $NaHCO_3$ -Lösung geschüttelt, die wässrige Phase abgetrennt, mit 10-proz.  $H_2SO_4$  angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingedampft, wobei ein Öl hinterbleibt, das beim Abkühlen kristallisiert. Nach Kristallisation aus  $C_6H_6$  1,9 g (53 %) 8 in Prismen vom Schmp. 106–107°. Arai et al. [3] beschreiben 8 als viskoses Öl. Gef. C, 71,35; H, 6,34. Ber. für  $C_{11}H_{18}O_4$  (286,3): C, 71,31; H, 6,34. IR,  $\nu_{max}$  722, 770, 812, 826, 860, 895, 920, 1036, 1082, 1104, 1130, 1174, 1240, 1270, 1388, 1432, 1470, 1512, 1580, 1650, 1706 und 3000  $cm^{-1}$ . UV,  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 209 (3,85), 225 (3,80) und 280 nm (3,05). MS (⊕,  $T_v$  85°,  $t_E$  10 sec):  $m/e$  286 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 35 %), 240 (2), 177 (1), 165 (3), 148 (5), 135 (4), 122 (37), 121 (100), 107 (9), 91 (9). MS (⊖,  $T$  100°,  $t_E$  5 sec):  $m/e$  285 ( $[\text{M} - \text{H}]^{\ominus}$ , 31 %), 271 (50), 255 (8), 241 (16), 227 (40), 226 (25), 211 (19), 210 (22), 209 (19), 195 (8), 180 (8), 150 (13), 127 (100).

**3,4-Dihydroxybibenzyl-2-carbonsäure (Lunularsäure) (9).** Nach Arai et al. [3] durch Demethylierung von 1,6 g 8 in 20 ml  $CH_2Cl_2$  mit 2,5 ml  $BBr_3$  in 5 ml  $CH_2Cl_2$ . Nach zweimaliger Kristallisation aus  $Me_2CO-C_6H_6$  0,5 g (40 %) Prismen vom Schmp. 201–202° (Zers.), im Mischschmp., IR- und UV-Spektrum identisch mit dem Naturprodukt aus *Marchantia alpestris* [11]. IR,  $\nu_{max}$  712, 752, 784, 840, 918, 980, 1010, 1022, 1080, 1110, 1132, 1152, 1176, 1210, 1252, 1302, 1338, 1359, 1376, 1460, 1530, 1620, 1670, 3150 und 3700  $cm^{-1}$ . UV,  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 216 (4,19), S 226 (4,06), S 245 (3,58), 288 (3,34) und 310 nm (3,43). MS (⊕,  $T_v$  110°,  $t_E$  5 sec):  $m/e$  258 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 58 %), 240 (15), 214 (70), 195 (10), 181 (8), 165 (13), 151 (13), 134 (33), 120 (12), 108 (75), 107 (100). MS (⊖,  $T_v$  115°,  $t_E$  5 sec):  $m/e$  257 ( $[\text{M} - \text{H}]^{\ominus}$ , 100 %), 239 (34), 211 (60), 164 (10), 150 (25), 133 (42).

**3,4-Dihydroxybibenzyl-2-carbonsäuremethylester (Lunularsäuremethylester) (10).** Aus 9 mit ätherischer  $CH_2N_2$ -Lösung bei 0° in 30 sec; aus  $C_6H_6$  Prismen vom Schmp. 90–91°. Gef. C, 70,50; H, 5,61. Ber. für  $C_{12}H_{16}O_4$  (272,3): C, 70,57; H, 5,92. IR,  $\nu_{max}$  710, 786, 840, 958, 992, 1030, 1080, 1124, 1156, 1190, 1220, 1258, 1270, 1300, 1322, 1364, 1668, 1532, 1590, 1624, 1675, 3100, 3160 und 3580  $cm^{-1}$ . UV,  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 213 (4,27), S 226 (4,11), S 247 (3,52), 285 (3,47) und 315 nm (3,30). MS (⊕,  $T_v$  85°,  $t_E$  10 sec):  $m/e$  272 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 63 %), 240 (34), 212 (4), 166 (22), 165 (20), 147 (9), 134 (50), 121 (7), 108 (52), 107 (100). MS (⊖,  $T_v$  105°,  $t_E$  10 sec):  $m/e$  271 ( $[\text{M} - \text{H}]^{\ominus}$ , 12 %), 257 (25), 240 (50), 239 (55), 211 (85), 133 (100).

**3,4-Diacetoxybibenzyl-2-carbonsäure (Di-O-acetylullularsäure) (11).** Aus 9 mit  $Ac_2O-H_2SO_4$  in 24 hr bei 20°; nach üblicher Aufarbeitung Harz, das beim Anreiben mit  $C_6H_6$  kristallisiert. Aus  $C_6H_6$  Prismen vom Schmp. 83–84°. Gef. C, 66,61; H, 5,36. Ber. für  $C_{14}H_{18}O_6$  (342,3): C, 66,66; H, 5,30. IR,  $\nu_{max}$  692, 722, 790, 830, 864, 898, 922, 1028, 1042, 1138, 1170, 1200, 1224, 1384, 1416, 1480, 1526, 1620, 1708, 1764, 1790, 3150 und 3650  $cm^{-1}$ . UV,  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 215 (4,31) und 270 nm (2,52). MS (⊕,  $T_v$  120°,  $t_E$  5 sec):  $m/e$  342 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 5 %), 324 (6), 300 (33), 282 (48), 258 (29), 240 (54), 214 (6) 176 (24), 149 (14), 134 (60), 121 (18), 108 (40), 107 (100). MS (⊖,  $T_v$  120°,  $t_E$  5 sec): 341 ( $[\text{M} - \text{H}]^{\ominus}$ , 20 %), 299 (100), 283 (55), 282 (50), 257 (9), 239 (16), 213 (16), 195 (11), 164 (3), 127 (60).

**3,4-Dimethoxybibenzyl-2-carbonsäuremethylester (Di-O-methylullularsäuremethylester) (12).** Aus 8 mit ätherischer  $CH_2N_2$ -Lösung bei 20° in 3 min; nach Chromatographie in  $C_6H_6$  über  $Al_2O_3$  (Aktivität II, neutral) Öl, das nach 8 Tagen kristallisiert: Prismen vom Schmp. 69–70°. Gef. C, 71,95; H, 6,75. Ber. für  $C_{18}H_{20}O_4$  (300,3): C, 71,98; H, 6,71. IR,  $\nu_{max}$  736, 778, 812, 840, 938, 970, 1040, 1084, 1120, 1158, 1190, 1264, 1276, 1310, 1450, 1486, 1530, 1596, 1616, 1746 und 3100  $cm^{-1}$ . UV,  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) S 215 (4,20), 225 (4,25), 280 (3,69) und S 285 nm (3,64). MS (⊕,  $T_v$  80°,  $t_E$  2,5 sec):  $m/e$  300 ( $\text{M}^{\oplus}$ , 68 %), 269 (18), 268 ( $[\text{M} - \text{MeOH}]^{\oplus}$ , 19), 179 (7), 161 (14), 122 (50), 121 (100).

**Danksagung**—Herrn Dr. H. Meyer von der Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle danken wir für die Aufnahme und Diskussion der 100 MHz-Spektren.

## LITERATUR

1. Pryce, R. J. (1972) *Phytochemistry* **11**, 1759.
2. Asahina, Y. und Asana, J. (1930) *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63**, 2059.
3. Arai, Y., Kamikawa, T., Kubota, T., Masuda, Y. und Yamamoto, R. (1973) *Phytochemistry* **12**, 2279.
4. Mayer, F. und Zütpfen, L. v. (1924) *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **57**, 200.
5. Vgl. z.B. Ingold, C. K. und Piggott, H. A. (1923) *J. Chem. Soc.* **123**, 1469; sowie Chakravarti, S. N. und Swaminathan, M. (1934) *J. Indian Chem. Soc.* **11**, 101.
6. Slater, H. L., Weber, S. und Wendler, N. L. (1967) *Chimia* **21**, 468.
7. Barnes, R. A., Kraft, E. R. und Gordon, L. (1949) *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3523.
8. Heinzelmann, R. V., Kolhoff, H. G. und Hunter, J. H. (1948) *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1386.
9. Matsui, M., Mori, K. und Arasaki, S. (1964) *Agr. Biol. Chem. Tokyo* **28**, 896.
10. Guyot, M. und Molho, D. (1973) *Tetrahedron Letters* 3433.
11. Huneck, S. und Pryce, J. (1971) *Z. Naturforsch.* **26b**, 738.