

WEITERE INHALTSSTOFFE AUS *JABOROSA INTEGRIFOLIA* LAM.—III¹

ZUR STRUKTUR DER JABOROSALACTONE C, D UND E

R. TSCHESCHE, M. BAUMGARTH† und P. WELZEL

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 2 February 1968; received in the UK for publication 18 March 1968)

Zusammenfassung— Aus den Blättern von *Jaborosa integrifolia* wurden drei neue Jaborosalactone isoliert. Sie besitzen das gleiche Grundgerüst wie Jaborosalacton A (I), unterscheiden sich aber von ihm durch ihre Substitution an C-5 und C-6: Jaborosalacton D (IV) ist ein 5 α ,6 β -Dihydroxy-, Jaborosalacton E (XII) ein 5 α -Chlor-6 β -hydroxy- und Jaborosalacton C (XIX) ein 5 β -Hydroxy-6 α -chlor-Derivat.

Abstract— Three new Jaborosalactones isolated from the leaves of *Jaborosa integrifolia*, have the same skeleton as Jaborosalactone A (I). Jaborosalactone D (IV) is a 5 α ,6 β -dihydroxy-, Jaborosalactone E (XII) a 5 α -chloro-6 β -hydroxy-, and Jaborosalactone C (XIX) a 5 β -hydroxy-6 α -chloro-derivative.

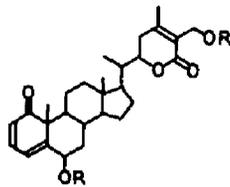
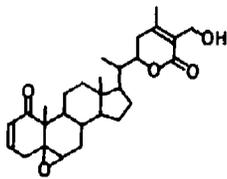
Aus den Blättern von *Jaborosa integrifolia* isolierten wir vor einiger Zeit die Jaborosalactone A und B und schlugen für sie die Konstitutionsformeln I und II vor.^{1,2} Aus dem gleichen Material erhielten wir inzwischen drei weitere Verbindungen desselben Typs, die Jaborosalactone C, D und E, die mit den schon bekannten Lactonen chemisch verknüpft wurden. Ihre Strukturermittlung geschah in folgender Weise:

Jaborosalacton D (IV) bildet bei milden Bedingungen ein Diacetat V mit einer freien OH-Gruppe (IR-Bande bei 3592 cm⁻¹), die durch Einwirkung von Thionylchlorid in Pyridin eliminiert wird. Dabei entsteht das bekannte Jaborosalacton B-diacetat (III).^{1,2} Das Grundgerüst und alle funktionellen Gruppen sind damit im wesentlichen geklärt. Auch die spektroskopischen Eigenschaften[‡] des Jaborosalactons D und seines Diacetates deuten auf die nahe Verwandtschaft zum Jaborosalacton A (I).^{1,2} Die in ihrer Lage noch unbestimmte OH-Gruppe im Lacton D muss an C-5 sitzen, da sie schwer acetylierbar ist und unter Einführung einer Δ^4 -Doppelbindung eliminiert werden kann.

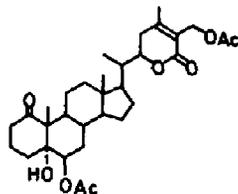
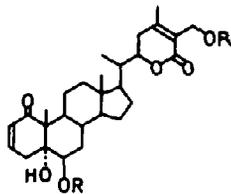
Die Reduktion von Jaborosalacton D mit Diimin ergibt nach Acetylierung das Dihydrodiacetat VI mit dem zu fordernden Molekularion im Massenspektrum. Kernresonanz- und Massenspektrum zeigen die unversehrte Lactonseitenkette an, während die für die Δ^2 -Doppelbindung im Lacton D-diacetat (V) charakteristischen Signale bei τ 4.10 und 3.2–3.6 in VI verschwunden sind. Bei der katalytischen Hydrie-

† Neue Auschrift: E. Merck AG, Darmstadt.

‡ Dort, wo sich bei der Spektreninterpretation gegenüber unseren ersten Arbeiten^{1,2} keine neuen Gesichtspunkte ergaben—insbesondere beim Auffinden der allen Jaborosalactonen gemeinsamen Δ^2 -1-Keto-Gruppierung und der Lactonseitenkette aus den NMR- und Massenspektren—wird auf eine Wiederholung verzichtet und auf die Diskussion in Lit.^{1,2} verwiesen. Die Ergebnisse der Spektreninterpretationen sind im experimentellen Teil angegeben.

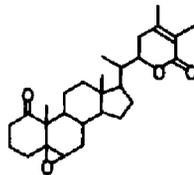
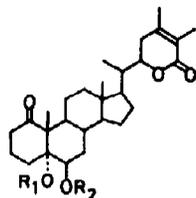


II: R=H
III: R=Ac



IV: R=H
V: R=Ac

VI



VII: R₁=H, R₂=Ac
VIII: R₁=H, R₂=H
X: R₁=Ac, R₂=H
XI: R₁=Ac, R₂=Ac

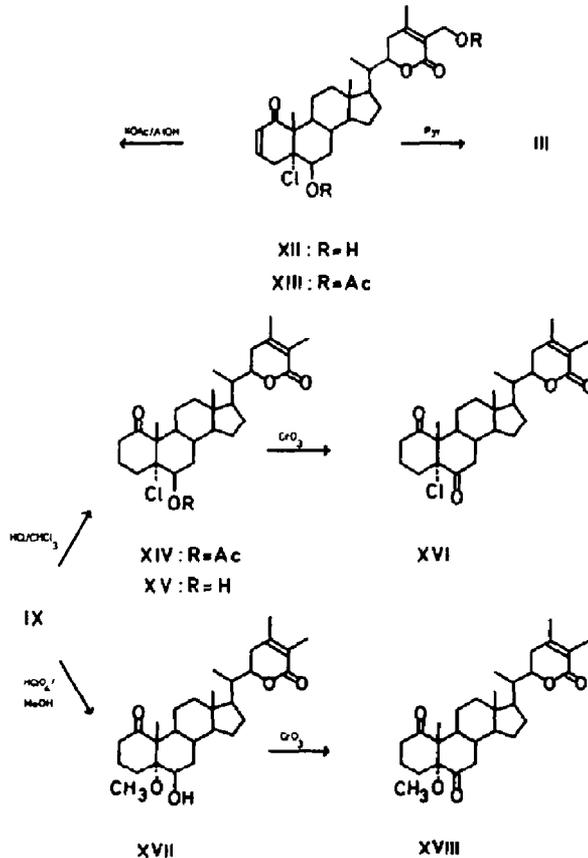
IX

rung des Jaborosalacton D-diacetats (V) wird—wie beim Jaborosalacton A^{1,2} und beim Withaferin A^{3,4}—durch Hydrierung der Δ^2 -Doppelbindung und Hydrogenolyse der Acetoxygruppe an C-27 das Dihydrodesoxyjaborosalacton D-acetat (VII) erhalten, dessen spektroskopische Eigenschaften (im experimentellen Teil ausführlich angegeben) mit der Struktur VII übereinstimmen. Verseifung von VII mit einem basischen Ionenaustauscher liefert das Desacetylprodukt VIII. Die beiden Verbindungen VII und VIII besitzen 5 α -Konfiguration: Der Cottoneseffekt des 1-Ketons ($\Delta\epsilon \sim 0$) ist nur mit Transverknüpfung der Ringe A und B vereinbar.⁵ Damit findet der beim Jaborosalacton D (IV) für das ungesättigte Keton gemessene Wert von $\Delta\epsilon = -1.66$ bei 340 nm seine Erklärung, der auf die entgegengesetzte Chiralität des Enonsystems im Ring A hinweist,⁶ als sie im Lacton A (I) vorliegt (345 nm, $\Delta\epsilon = +1.17$). Die OH-Gruppe an C-5 im Jaborosalacton D ist also α -ständig. Die 5 α ,6 β -Diol-Gruppierung wird auch durch folgende Reaktionen bewiesen: Dihydrodesoxyjaborosalacton A (IX)^{1,2} wird durch diaxiale acetolytische Öffnung des Oxiranringes in den α -Hydroxy-ester X übergeführt. Das Acetolyseprodukt ist

früher irrtümlich als VII formuliert worden.^{1,2} Durch milde Acetylierung entsteht aus X das Diacetat XI. Die beim Dihydrodesoxy-lacton D-acetat (VII) mögliche Esterhydrolyse mit einem basischen Ionenaustauscher versagt beim tertiären Acetat X, vermutlich wegen sterischer Hinderung. Mit methanolischer KOH wird X dagegen glatt zu Dihydrodesoxyjaborosalacton D (VIII) verseift.

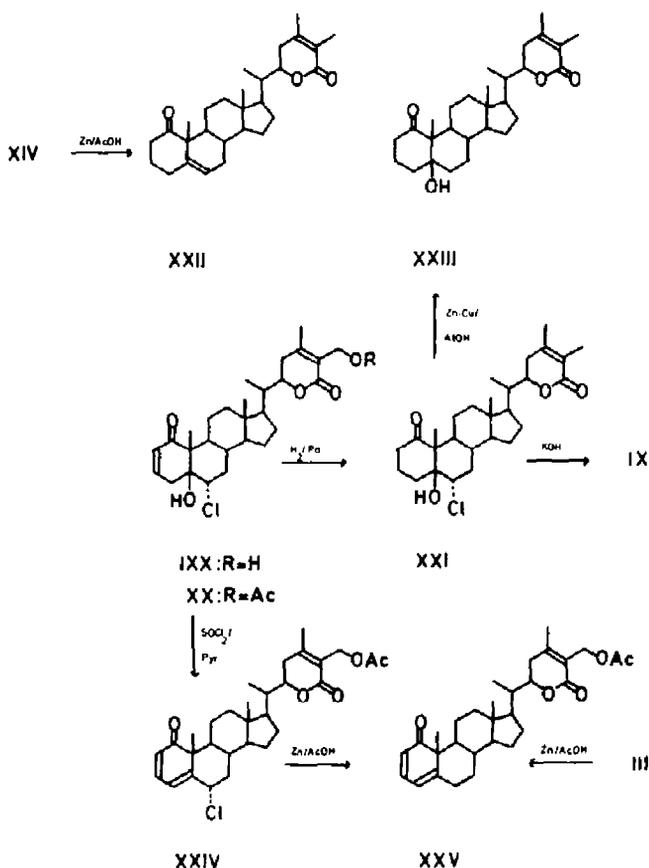
Jaborosalacton E (XII), eine nach Massenspektrum und Beilsteinprobe chlorhaltige Verbindung, besitzt zwei unter milden Bedingungen acetylierbare OH-Gruppen und wird durch Umsetzung mit Kaliumacetat in Äthanol in Jaborosalacton A (I) übergeführt. Die Bildung eines β -Epoxids bei dieser Reaktion identifiziert das Lacton E als trans-5,6-Chlorhydrin mit β -ständigem OH.⁸ Gleichzeitig sind damit Grundgerüst und alle weiteren funktionellen Gruppen festgelegt. Dehydrohalogenierung des Diacetats XIII mit Pyridin liefert Jaborosalacton B-diacetat (III). Damit ist die 5 α -Chlor-6 β -hydroxy-Gruppierung im Lacton E bewiesen.

Bei der Hydrierung des Lacton E-diacetates XIII über Pd/C wird wie bei den anderen Jaborosalactonen ein Dihydrodesoxyderivat XIV erhalten, das nach Verseifung mit einem basischen Ionenaustauscher das Desacetylprodukt XV ergibt. XV entsteht auch direkt durch Hydrierung des Lactons E. Oxydation von XV nach Jones führt zum 6-Keton XVI. Die im experimentellen Teil angeführten spektroskopischen Daten belegen die angegebenen Formulierungen. Erwähnenswert ist



nur der Circular dichroismus in folgenden Fällen: Die Verbindungen XIV und XV besitzen nicht den geringen Cotton-Effekt normaler 1-Keto-5 α -Steroide,⁵ sondern deutlich positive $\Delta\epsilon$ -Werte. Falls keine Konformations-Effekte dafür verantwortlich sind, stimmt dieser Befund mit Ergebnissen überein, wonach bei β -Chlorketonen ein axialständiges Cl Antioktantenverhalten zeigt.⁹ Der stark negative CD des 5 α -Chlor-6-keto-Steroids XVI entspricht der α -Haloketonregel.¹⁰ Bei der Umsetzung von in Chloroform gelöstem Dihydrodesoxyjaborosalacton A (IX) mit gasförmigem HCl wird durch diaxiale Öffnung des Epoxids ein Chlorhydrin gebildet, das mit Dihydrodesoxyjaborosalacton E (XV), identisch ist. Damit ist die oben abgeleitete 5 α -Chlor-6 β -hydroxy-Gruppierung im Lacton E und seinen Derivaten bestätigt. Bei Öffnung des Oxiranringes von IX mit HClO₄ in methanolischer Lösung entsteht das Solvolyseprodukt XVII. Sein NMR-Spektrum besitzt das Singulett der Methoxygruppe bei τ 6.89. Am Modell lässt sich erkennen, dass sich die 5 α -OCH₃-Gruppe im positiven Kegel der Ketofunktion an C-1 befindet. Die dadurch verursachte δ' -magnetische Verschiebung erklärt den hohen τ -Wert für das OCH₃-Signal.¹¹ Im Massenspektrum wird neben dem Molekularion der daraus durch Methanolabspaltung entstandene Peak m/e 440 gefunden. Der schwach positive CD von XVII bei 300 nm (1-Keton) entspricht einer Transverknüpfung der Ringe A und B. Jones-Oxydation des Methanololyseproduktes XVII ergibt das 1,6-Diketon XVIII mit dem stark negativen Cotton-Effekt, wie er bei einem 6-Keto-5 α -Steroid erwartet werden kann. Die Umsetzung von Dihydrodesoxyjaborosalacton A (IX) mit wässriger HCl in methanolischer Lösung liefert nicht, wie früher angegeben,^{1,2} ein einheitliches Produkt, sondern eine Mischung der Verbindungen XV und XVII.

Auch das Jaborosalacton C (XIX) enthält ein durch Beilsteinprobe und Massenspektrometrie nachgewiesenes Chloratom. Durch milde Acetylierung wird XIX in das Monoacetat XX übergeführt, das noch eine freie OH-Gruppe (IR-Bande bei 3570 cm⁻¹) enthält. Alle (im experimentellen Teil angegebenen) spektroskopischen Befunde bei XIX und XX sprechen dafür, dass das Jaborosalacton C wie die schon besprochenen Lactone das Enonsystem im Ring A und die ungesättigte Lactonseitenkette mit der primären OH-Gruppe besitzt. Auch die Hydrierung des Monoacetates XX verläuft in erwarteter Weise und ergibt das Dihydrodesoxyprodukt XXI, dessen spektroskopische Eigenschaften mit der angegebenen Struktur in Einklang sind. XXI wird durch methanolische KOH in Dihydrodesoxyjaborosalacton A (IX) umgewandelt. Das Lacton C ist dadurch mit den anderen Lactonen verknüpft. Versuche, das Lacton C wie das Lacton E unter milden Bedingungen (s. oben) in das Lacton A überzuführen, blieben erfolglos. Wegen der Bildung des β -Epoxids IX aus dem Dihydrodesoxyjaborosalacton C (XXI) kann angenommen werden, dass das Lacton C ebenso wie das Lacton E ein trans-5,6-Chlorhydrin mit einer β -ständigen OH-Gruppe ist,⁸ also eine 5 β -OH-6 α -Cl-Struktur besitzt. Die Forderung nach Transstellung und Koplanarität der beiden Substituenten im Übergangszustand der Epoxidbildung wird durch Umklappen des Ringes B in die Bootform erfüllt. Das bedingt eine höhere Aktivierungsenergie für die Reaktion als beim Lacton E mit der a priori diaxialen Chlorhydrin-Gruppierung⁸ und erklärt, warum die Epoxidbildung beim Lacton C unter milden Bedingungen nicht gelingt. Der negative Cotton-Effekt des Dihydrodesoxylactons C (XXI) bei 300 nm (1-Keton) bestätigt die cis-Verknüpfung der Ringe A und B,⁵ ebenso der CD des Lactons C (XIX) bzw. seines Acetats (XX), der mit dem des Lactons A (I)⁷ übereinstimmt.



In den Kernresonanzspektren des Lactons C und seiner Derivate ist das 6β -H als breites Multiplett unter dem doppelten Triplet des 22 -H bei τ 5.6¹ verborgen. Die Integrationskurven zeigen in diesem Bereich immer zwei Protonen an. Gestützt wird diese Interpretation durch das kürzlich publizierte Kernresonanzspektrum von 3 β -Acetoxy-6 α -chloro-5 β -cholestan-5-ol, in dem das 6β -H als ausgedehntes Multiplett mit einer Halbwertsbreite von 20 Hz bei τ 5.6 erscheint.¹²

Es blieb noch zu prüfen, ob auch im Lacton C die primäre OH-Gruppe an C-27 gebunden ist. Eine Möglichkeit dazu schien die Überführung von Lacton C-Acetat (XX) und Lacton E-diacetat (XIII) in das gleiche Δ^5 -Derivat. Die Reaktion der beiden isomeren Chlorhydrine mit Zink^{13, 14} wurde zuerst an den gesättigten Verbindungen XIV und XXI studiert. Aus Dihydrodesoxyjaborosalacton E-acetat (XIV) entsteht das gewünschte Δ^5 -Produkt XXII in glatter Reaktion. Seine Struktur ergibt sich aus den Spektren. Im IR-Spektrum ist keine Acetatbande mehr vorhanden. Aus dem Multiplett bei τ 4.54 im NMR-Spektrum kann auf ein Vinylproton (6-H) geschlossen werden. Das Massenspektrum zeigt das richtige Molekülion. Im Dihydrodesoxyjaborosalacton C (XXI) wird dagegen bei Behandlung mit dem Zink-Kupfer-Paar in Äthanol¹⁴ und mit Zink in Eisessig¹³ nur das Chlor reaktiv abgespalten, und es entsteht die 5 β -OH-Verbindung XXIII mit einer OH-Bande im IR und dem korrekten Molekülion im Massenspektrum.

Die Stellung der primären OH-Gruppe wurde deshalb auf anderem Wege abgeleitet. Aus dem Lacton C-acetat (XX) wird die unveresterte OH-Gruppe mit SOCl_2 abgespalten, wobei das chlorhaltige Anhydroprodukt XXIV entsteht. Seine spektroskopischen Eigenschaften entsprechen der angegebenen Struktur; insbesondere sind IR-, NMR- und CD-Spektren denen des Lacton B-diacetats (III) sehr ähnlich. Lediglich erscheint das 4-H im Kernresonanzspektrum von XXIV bei τ 3.41, während es im Lacton B (II) bei τ 3.86 und dem Diacetat III bei τ 3.67 absorbiert. Die geringe Distanz und die Parallelstellung von $6\alpha\text{-Cl}$ und 4-H bei XXIV sollte durch magnetische Wechselwirkung diese paramagnetische Verschiebung verursachen.

Reaktion des Anhydrolacton C-acetats (XXIV) mit Zinkstaub in Eisessig führt zu dem Derivat XXV. Die gleiche Verbindung wird bei analog ausgeführter Reduktion aus Lacton B-diacetat (III) erhalten. Die Struktur XXV wurde aus den Spektren abgeleitet: Das Massenspektrum zeigt das richtige Molekülion an. Auf die Dienon-gruppierung im Ring A weist das IR-Spektrum hin, sowie das NMR-Spektrum mit dem Dublett des 2-H ($J = 9$ Hz) bei τ 3.98 und dem Dublett des 4-H ($J = 5$ Hz) bei τ 4.38. Die Lage des 3-H konnte nicht sicher zugeordnet werden. Der negative CD bei 310 nm entspricht dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Dienons. Da im NMR-Spektrum die CH_2 -Protonen von C-27 bei τ 5.10 gefunden werden, muss die 27-Acetoxygruppe bei der Reaktion erhalten geblieben sein. Diese Verknüpfung zeigt, dass beim Lacton C das OH in der Seitenkette wie bei den anderen Lactonen an C-27 seinen Platz hat.

Schlussbemerkung. Die nahe Verwandtschaft zwischen den isolierten Jaborosalactonen legt die Vermutung nahe, sie könnten durch einfache chemische Umwandlungen aus einer der Verbindungen, z.B. dem Jaborosalacton A (I), hervorgegangen sein. Es wurde daher untersucht, ob derartige Reaktionen möglicherweise erst bei der Aufarbeitung ablaufen. Dies war insbesondere im Hinblick auf die ungewöhnlichen chlorhaltigen Lactone C (XIX) und E (XII) interessant, zumal in den Blättern von Jaborosa integrifolia auch grosse Mengen NaCl gefunden wurden. Nach Isolierung unter verschiedenen Bedingungen—auch unter Ausschluss von Chloroform—konnten chromatographisch stets alle Lactone nachgewiesen werden. Ein durch Extraktion mit kaltem Benzol erhaltenes Lactongemisch wies im Massenspektrum die durch HCl-Abspaltung aus den Lactonen C und E resultierenden Peaks m/e 36 und 38 auf. Es kann damit als sicher gelten, dass die Jaborosalactone C und E in den untersuchten getrockneten Blättern[†] bereits enthalten und nicht erst bei der Aufarbeitung entstanden sind. Ob sie auch in der lebenden Pflanze vorkommen, kann nicht entschieden werden, da frisches Pflanzenmaterial nicht zur Verfügung stand.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Massenspektren wurden mit den Massenspektrometern CH 4 (M.A.T.) und MS 9 (A.E.I.) durch Direkteinführung der Substanzen in die Ionenquelle vermessen; Elektronenenergie 70 eV, Temp. der Ionenquelle ca. 70° (CH 4) bzw. 200° (MS 9). Die Circular dichroismen wurden mit dem alten Dichrographen der Fa. Roussel-Jouan (in Dioxan-Lösung, Schichtdicke 2 cm) bzw. dem Modell 185 (in Methanol- oder Äthanol-Lösung, Schichtdicke 0.1–1 cm) aufgenommen. Zur Durchführung der chromatographischen Trennungen, Bestimmung der physikalischen Konstanten und Aufnahme der übrigen Spektren vergl. Lit.¹⁵ Die Mikroanalysen wurden in der Analytischen Abteilung unseres Instituts und im Mikroanalytischen Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn, ausgeführt. Es war sehr schwierig, korrekte Analysenwerte für die neuen Verbindungen zu erhalten, weil sie meist hartnäckig Lösungsmittel bis zur Schmelztemperatur

[†] Das Pflanzenmaterial entstammte den in Lit.² beschriebenen Sammlungen.

festhielten. Beim Schmelzen wurde in fast allen Fällen Blasenbildung beobachtet. Bei Aufnahme der Massenspektren verdampften die nicht hydrierten Produkte stets stossweise. Die angegebenen Summenformeln sind jedoch in allen Fällen durch den Molekülpeak in den Massenspektren gesichert. Abkürzungen: ÄtOH = Äthanol, An = Aceton, Bzl = Benzol, Cy = Cyclohexan, Di = Diisopropyläther, Ee = Essigsäureäthylester, MeOH = Methanol, PÄ = Petroläther.

Gewinnung der Jaborosalactone. 1.4 kg trockene Blätter von *Jaborosa integrifolia* wurden im Soxhlet-Apparat mit MeOH extrahiert. Dem MeOH wurde dabei Aktivkohle zur Adsorption unpolarer Substanzen, vor allem Chlorophyll, zugesetzt. Nach Abfiltrieren wurde eingedampft, in CHCl_3 -MeOH = 9:1 aufgenommen (NaCl blieb zurück) und über Al_2O_3 (desaktiviert mit 5% H_2O) zur Entfernung polarer Substanzen filtriert, es wurden 34 g Lactongemisch erhalten. 38 g eines solchen Gemisches wurden nacheinander $2 \times$ an Al_2O_3 (desaktiviert mit 5% H_2O); Laufmittel CH_2Cl_2 + steigende Mengen MeOH) und $1 \times$ an SiO_2 (Laufmittel Bzl- CHCl_3 -MeOH = 20:50:1-3) chromatographiert. Es wurden erhalten: Jaborosalactone A (3.9 g), B (5.7 g), C (1.2 g), D (3.2 g), E (1.4 g), nicht aufgetrennte Mischfraktionen (7.7 g).

Jaborosalacton D (IV). Kristalle aus ÄtOH, Schmp. 277-289°. IR (KBr): 3600, 3420 (OH), 1695 (α,β -ungesätt. Lacton), 1670 cm^{-1} (Δ^2 -1-Keton). λ_{max} 223 m μ ($\log \epsilon = 4.24$). CD (Dioxan, $c = 0.42$): 385 (0), 340 (-1.66), 293 (0), 260 (+3.04). NMR (Pyr): 9.32 (s, CH_3 -18), 9.16 (d, $J = 6$ Hz, CH_3 -21), 8.34 (s, CH_3 -19), 7.88 (s, CH_3 -28), 5.27 (CH_2 -27). ($\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_6$, $\frac{1}{2}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (495.6) Ber: C, 70.25; H, 8.75. Gef: C, 70.58; H, 8.75. MS: m/e 472 (M), 141 (Ion a^+), 123 (a^+ - H_2O)).

Jaborosalacton D-diacetat (V). Jaborosalacton D (IV; 200 mg) wurde in Pyr (3 ml) mit Ac_2O (1.5 ml) acetyliert. Nach Aufarbeitung und Chromatographie an Al_2O_3 (desaktiviert mit 5% H_2O); Laufmittel CH_2Cl_2 + 1% MeOH) wurde V (277 mg) erhalten. Kristalle aus ÄtOH, Schmp. 245-248°. IR (CHCl_3): 3590 (OH), 1737 (Acetate), 1710 (α,β -ungesätt. Lacton), 1690 (Δ^2 -1-Keton), 1250 cm^{-1} (Acetate). λ_{max} 223 m μ ($\log \epsilon = 4.24$). CD (Dioxan, $c = 0.43$): 380 (0), 340 (-1.38), 295 (0), 260 (+2.72). NMR: 9.24 (s, CH_3 -18), 8.97 (d, $J = 7$ Hz, CH_3 -21), 8.72 (s, CH_3 -19), 7.94 (s, CH_3 -28), 7.87 (s, 6 β - und 27-Acetate), 5.60 (dt, $J = 12$ und 4 Hz, 22-H), 5.17 (m, W_4 ca. 6 Hz, 6 α -H), 5.10 (CH_2 -27), 4.10 (d, $J = 10$ Hz, long range Aufspaltung, $J = 2$ Hz; 2-H), 3.2-3.6 (breites m, 3-H). ($\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_8$ (556.7) Ber: C, 69.04; H, 7.97. Gef: C, 69.43; H, 8.25. MS: m/e 556 (M), 123 (Ion a^+ -AcOH)).

Dehydratisierung von V zu Jaborosalacton B-diacetat (III). Jaborosalacton D-diacetat (V; 200 mg), gelöst in Pyr (5 ml), wurde bei 0° mit gereinigtem SOCl_2 (0.5 ml) versetzt. Der Ansatz blieb 1 Std. bei Zimmertemperatur stehen, wurde dann auf Eis gegossen und aufgearbeitet. Nach Chromatographie an SiO_2 (Laufmittel: Bzl- CHCl_3 -MeOH = 20:50:3) wurde ein gelber Schaum (81 mg) erhalten, der nicht kristallisiert werden konnte. Die R_f -Werte in den DC-Systemen Cy-Ee = 1:1, $2 \times$ entw.; Cy-Ee = 2:1, $3 \times$ entw.; Cy-Bzl-An = 12:9:4, $2 \times$ entw.; Bzl-Ee = 4:1, $3 \times$ entw. waren für das Dehydratisierungsprodukt und für authentisches Jaborosalacton B-diacetat (III) gleich. Die IR-Spektren (KBr) waren identisch. IR (CHCl_3): 1730 (Acetate), 1710 (α,β -ungesätt. Lacton), 1660, 1630, 1572 (Dienon), 1250 cm^{-1} (Acetate). CD (Dioxan, $c = 0.49$): 447 (0), 420i (+0.88), 400 (+1.82), 385 (+2.06), 339 (0); ($c = 0.02$): 307 (-7.87), 270-245 (0), pos. bei kürzeren Wellenlängen. NMR: 9.17 (s, CH_3 -18), 8.97 (d, $J = 7$ Hz, CH_3 -21), 8.63 (s, CH_3 -19), 7.93 (verbreitertes s, CH_3 -28 und 6 β - und 27-Acetate), 5.61 (dt, $J = 12$ und 4 Hz, 22-H), 5.10 (CH_2 -27), 4.45 (m, $\text{W}_4 = 8$ Hz, 6 α -H), 3.95 (d, $J = 10$ Hz, 2-H), 3.67 (d, $J = 6$ Hz, 4-H), 3.01 (dd, $J = 10$ und 6 Hz, 3-H). [$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_7$ (538.7) Gef. MS: m/e 538 (M), 123 (Ion a^+ -AcOH)].

Dihydrojaborosalacton D-diacetat (VI).¹⁶ Lacton D (IV; 54.8 mg) und das Kaliumsalz der Azodicarbonsäure (390 mg) wurden in Dioxan (5 ml) gelöst, während 30 Min. mit AcOH (0.1 ml, gelöst in 1 ml Dioxan) versetzt und über Nacht gerührt. Der Ansatz wurde mit H_2O versetzt und aufgearbeitet. Die nach präp. DC (CHCl_3 -MeOH = 9:1, $3 \times$ entw.) erhaltene Substanz (41 mg) wurde in Pyr (1 ml) mit Ac_2O (0.5 ml) acetyliert und die Lösung anschließend eingedampft. Trennung durch präp. DC (CHCl_3 -MeOH = 9:1) ergab VI (37.8 mg). Kristalle aus CCl_4 /PÄ, Schmp. 238-241°. IR (CHCl_3): 3580 (OH), 1722 (Acetate), 1705 (α,β -ungesätt. Lacton, 1-Keton), 1250 cm^{-1} (Acetate). CD (ÄtOH, $c = 0.74$): 380 (0), 320 (-0.033), 303 (0), 253 (+4.39), 202 (+10.47). NMR: 9.27 (s, CH_3 -18), 8.63 (s, CH_3 -19), 7.96 (s, CH_3 -28), 7.89 (s, 6 β - und 27-Acetate), 5.68 (dt, $J = 12$ und 4 Hz, 22-H), 5.24 (m, W_4 ca. 4 Hz, 6 α -H), 5.13 (CH_2 -27). [$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_8$ (558.7) Gef. MS: m/e 558 (M), 183 (Ion a^+), 123 (a^+ -AcOH)].

Dihydrodesoxyjaborosalacton D-acetat (VII). Jaborosalacton D-diacetat (V; 250 mg) wurde in ÄtOH (42 ml) über 5 proz. Pd/C (166 mg) bei Zimmertemp. und Normaldruck hydriert. Nach Abfiltrieren und

† Zur Formulierung dieses Ions vergl. Lit.¹.

Eindampfen wurde VII (200 mg) erhalten. Kristalle aus An/PÄ, die nach 6 tåg. Trocknen (100°) bei 251–253° schmolzen. IR (CHCl₃): 3585 (OH), 1725 (Acetat), 1700 (α,β -ungesätt. Lacton, 1-Keton), 1242 cm⁻¹ (Acetat). CD (Dioxan, $c = 0.46$): 310 (0), 257 (+ 2.43). NMR: 9.27 (s, CH₃-18), 9.00 (d, $J = 6$ Hz, CH₃-21), 8.63 (s, CH₃-19), 8.06 (breites Signal, CH₃-27 und CH₃-28), 7.89 (s, 6 β -Acetat), 5.61 (dt, $J = 12$ und 4 Hz, 22-H), 5.20 (m, $W_3 = 4$ Hz, 6 α -H). [C₃₀H₄₄O₆ (500.7) Gef. MS: m/e 506 (M), 125 (Ion α^\dagger)].

Dihydrodesoxyjaborosalacton D (VIII). Dihydrodesoxyjaborosalacton D-acetat (VII; 46 mg), gelöst in MeOH (6 ml) wurde mit Dowex I-Ionenaustauscher (556 mg; OH-Form, mit MeOH gewaschen) 6 Stdn. in N₂-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren und Eindampfen wurde VIII (35 mg) erhalten. Kristalle aus CHCl₃/MeOH/PÄ, Schmp. 279–287°. IR (CHCl₃): 3600 (breite Bande, OH), 1695 (α,β -ungesätt. Lacton, 1-Keton). CD (Dioxan, $c = 0.28$): 310 (0), 258 (+ 2.51). [C₂₈H₄₂O₅, H₂O (476.6) Ber: C, 70.55; H, 9.31. Gef: C, 70.72; H, 8.80; MS: m/e 458 (M), 125 (Ion α^\dagger)].

5-Acetoxy-24,25-dimethyl- $\Delta^{2,4}$ -5 α -withenolid-6 β -ol-1-on (X).⁴ Darstellung, sowie IR- und UV-Spektren sind in Lit.² beschrieben. CD (Dioxan, $c = 0.80$): 300 (0), 256 (+ 2.99). NMR: 9.24 (s, CH₃-18), 8.98 (d, $J = 7$ Hz, CH₃-21), 8.58 (s, CH₃-19), 8.03 (breites Signal, CH₃-27, CH₃-28, 5 α -Acetat), 5.60 (dt, J nicht klar erkennbar, 22-H), 5.20 (m, W_3 ca. 7 Hz, 6 α -H). [C₃₀H₄₄O₆ (500.7) Gef. MS: m/e 500 (M), 125 (Ion α^\dagger)].

5,6 β -Diacetoxy-24,25-dimethyl- $\Delta^{2,4}$ -5 α -withenolid-1-on (XI). Verbindung X (20 mg) wurden in Pyr (2 ml) mit Ac₂O (1 ml) acetyliert. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch präp. DC (Bzl-CHCl₃-MeOH = 20:50:3) wurde XI (18 mg) erhalten, das nicht kristallisierte. IR (CHCl₃): 1735 (Acetate), 1705–1695 (breite Bande; α,β -ungesätt. Lacton, 1-Keton). CD (Dioxan, $c = 0.53$): 300 (0), 258 (+ 2.76). NMR: 9.23 (s, CH₃-18), 8.97 (d, $J = 7$ Hz, CH₃-21), 8.60 (s, CH₃-19), 8.07 (breites Signal, CH₃-27 und CH₃-28), 7.99 und 7.86 (5 α - und 6 β -Acetate) 5.69 (dd, $J = 12$ und 4 Hz, 22-H), 4.04 (m, W_3 ca. 5 Hz, 6 α -H).

Dihydrodesoxyjaborosalacton D (VIII) durch Verseifung von X. Verbindung X (20 mg) wurde in 12 proz. meth. KOH (4 ml) 75 Min. in N₂-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch präp. DC (Bzl-CHCl₃-MeOH = 20:50:3, 2 \times entw.) wurde VIII (8.7 mg) gewonnen, identisch mit einer authentischen Probe nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektren in KBr.

Jaborosalacton E (XII). Kristalle aus CHCl₃/ÄtOH, Schmp. 255–258°. IR (KBr): 3432, 3315 (OH), 1698 (α,β -ungesätt. Lacton), 1685 cm⁻¹ (Δ^2 -1-Keton). CD (Dioxan, $c = 0.52$): 385 (0), 343 (-0.97), 298 (0), 260 (+ 2.28). [C₂₈H₃₉ClO₅ (491.1) Ber: Cl 7.23. Gef: Cl 8.14. MS: m/e 490 (sehr klein, M⁺), 472 (M⁺-H₂O), 454 (M-HCl), 141 (Ion α^\dagger), 123 (α^\dagger -H₂O), 36 (HCl⁺)].

Jaborosalacton E-diacetat (XIII). Jaborosalacton E (XII; 225 mg) wurde in Pyr (5 ml) mit Ac₂O (2.5 ml) acetyliert. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch präp. DC (Bzl-CHCl₃-MeOH = 20:50:3) wurde XIII (212 mg) erhalten. Kristalle aus ÄtOH, Schmp. 212–214°. IR (CHCl₃): 1730 (Acetate), 1700 (breite Bande mit Schulter bei 1684; α,β -ungesätt. Lacton, Δ^2 -1-Keton), 1250 cm⁻¹ (Acetate). λ_{\max} 222 m μ (log $\epsilon = 4.12$). CD (Dioxan, $c = 1.12$): 385 (0), 346 (-1.72), 337 (-1.72), 322 (-1.07), 297 (0), 257 (+ 3.56). NMR: 9.22 (s, CH₃-18), 8.95 (d, $J = 7$ Hz, CH₃-21), 8.63 (s, CH₃-19), 7.88 (s, CH₃-28), 7.92 und 7.83 (6 β - und 27-Acetate), 5.54 (dt, $J = 12$ und 4 Hz, 22-H), 5.07 (CH₂-27), 4.78 (m, W_3 ca. 5 Hz, 6 α -H), 4.04 d, $J = 11$ Hz, long range Aufspaltung, J ca. 2 Hz, 2-H), 3.2–3.5 (breites m, 3-H). [C₃₂H₄₃ClO₇ (575.1) Ber: C, 66.82; H, 7.54; Cl, 6.17. Gef: C, 66.85; H, 7.49; Cl, 7.16. MS: m/e 574 (M⁺), 538 (M-HCl), 123 (Ion α^\dagger -H₂O)].

Jaborosalacton A (I) aus XII. Jaborosalacton E (XII; 80 mg) und KOAc (sicc.; 80 mg) wurden in wasserfreiem ÄtOH (12 ml) 16 Stdn. unter N₂ zum Sieden erhitzt. Anschliessend wurde eingeeengt, in H₂O aufgenommen und aufgearbeitet. Präp. DC (Bzl-CHCl₃-MeOH = 20:50:3) ergab XII (24 mg), sowie Jaborosalacton A (I; 30 mg), identisch mit einer authentischen Probe nach DC, Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektren in KBr.

Jaborosalacton B-diacetat (III) aus XIII. Jaborosalacton E-diacetat (XIII; 100 mg) wurde in Pyr (3 ml) 6 Stdn. in N₂-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Anschliessend wurde eingedampft, in H₂O aufgenommen und aufgearbeitet. Durch präp. DC (Cy-Ee = 2:1, 3 \times entw.) wurde III (71 mg) als gelber Schaum erhalten, identisch mit einer authentischen Probe nach DC (Cy-Ee = 2:1, 3 \times entw., Bzl-CHCl₃-MeOH = 20:50:3, Di-Ee-An = 25:5:4) und IR-Spektren in KBr.

Dihydrodesoxyjaborosalacton E-acetat (XIV). Jaborosalacton E-diacetat (XIII, 287 mg) wurde in ÄtOH (40 ml) über 5 proz. Pd/C (150 mg) eine Nacht bei Zimmertemp. und Normaldruck hydriert. Nach Abfiltrieren und Eindampfen wurde XIV (248 mg) erhalten. Kristalle aus ÄtOH, Schmp. 237–240°. IR (CHCl₃): 1740 (Acetat), 1710–1700 (α,β -ungesätt. Lacton, 1-Keton) 1250 cm⁻¹ (Acetat). CD (Dioxan, $c = 0.52$):

† Siehe Fussnote † S. 5175.

‡ Bezogen auf das ³⁵Cl-Isotop.

325 (0), 302 (+0.51), 290 (+0.62), 251 (+2.26). NMR: 9.26 (s, CH₃-18), 8.99 (d, *J* = 7 Hz, CH₃-21), 8.55 (s, CH₃-19), 8.06 (breites Signal, CH₃-27 und CH₃-28), 7.87 (s, 6 β -Acetat), 5.60 (dt, *J* = 12 und 4 Hz, 22-H), 4.82 (m, W_{1/2} = 4 Hz, 6 α -H). [C₃₀H₄₃ClO₅ (519.1) Ber: C, 69.42; H, 8.40; Cl, 6.83. Gef: C, 69.22; H, 8.42; Cl, 7.40. MS: *m/e* 518 (M⁺), 482 (M-HCl), 125 (Ion at)]

Dihydrodesoxyjaborosalacton E (XV). Jaborosalacton E (XII; 220 mg) wurde in ÄtOH (60 ml) über 5 proz. Pd/C (110 mg), wie oben beschrieben, hydriert. Ausbeute: 206 mg. Kristalle aus Bzl. Schmp. 218–22q.

XV entstand auch aus Dihydrodesoxyjaborosalacton E-acetat (XIV) durch 6 stünd. Kochen in MeOH mit Dowex I—Ionenaustauscher (OH-Form). IR (CHCl₃): 3620 (OH), 1705 cm⁻¹ (α,β -ungesätt. Lacton, 1-Keton). CD (Dioxan, *c* = 0.64): 325 (0), 300 (+0.60), 255 (+2.95). NMR: 9.26 (s, CH₃-18), 8.98 (d, *J* = 7 Hz, CH₃-21), 8.50 (s, CH₃-19), 8.08 (breites Signal, CH₃-27 und CH₃-28), 5.96 (m, W_{1/2} = 4 Hz, 6 α -H), 5.58 (dt, *J* = 11 und 3 Hz, 22-H). [C₂₉H₄₁ClO₄ (477.1) Ber: Cl, 7.43. Gef: Cl, 8.53. MS: *m/e* 476 (M⁺), 440 (M-HCl), 125 (Ion at), 36 (HCl⁺)].

5-Chlor-24,25-dimethyl- Δ^{24} -5 α -withenolid-1,6-dion (XVI). Dihydrodesoxyjaborosalacton E (XV; 150 mg), gelöst in An (7.5 ml), wurde bei 0° unter Rühren mit 1.5 ml Jones-Reagens¹⁷ versetzt. Nach 2 Min. wurde die Reaktion durch MeOH-Zugabe abgebrochen. Nach Neutralisation mit 5 proz. Na₂CO₃, Aufarbeitung und präp. DC (Bzl-CHCl₃-MeOH = 20:50:3 wurde XVI (137 mg) erhalten. Kristalle aus Cy/Ee, Schmp. 234–235°. IR (CHCl₃): 1710–1700 (breite Bande, α,β -ungesätt. Lacton, 1- und 6-Keton). CD (Dioxan, *c* = 0.96): 350 (0), 325 (-1.64), 315 (-2.74), 296 (-4.38), 273 (0), 257 (+2.28). NMR: 9.30 (s, CH₃-18), 8.98 (d, *J* = 7 Hz, CH₃-21), 8.72 (s, CH₃-19), 8.07 (breites Signal, CH₃-27 und CH₃-28), 5.61 (dt, *J* = 12 und 4 Hz, 22-H). [C₂₉H₃₉ClO₄ (475.1) Ber: Cl, 7.46. Gef: Cl, 8.11. MS: *m/e* 474 (M⁺), 438 (M-HCl), 125 (Ion at)].

Dihydrodesoxyjaborosalacton E (XV) durch Umsetzung von IX mit HCl/CHCl₃.¹⁸ In eine Lösung von IX (100 mg) in trockenem CHCl₃ (20 ml) wurde 1 Std. lang bei Zimmertemp. trockene HCl eingeleitet und die Lösung über Nacht stehengelassen. Eindampfen und präp. DC (Cy-Ee = 2:1) lieferte XV (76 mg), identisch mit einer authentischen Probe nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektren in KBr.

5-Methoxy-24,25-dimethyl- Δ^{24} -5 α -withenolid-6 β -ol-1-on (XVII).¹⁹ Eine Lösung von IX (50 mg) in MeOH (5 ml) wurde mit 70 proz. HClO₄ (0.05 ml) versetzt und 4 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. Nach Aufarbeitung und präp. DC (Cy-Ee = 2:1, 2 \times entw.) wurde XVII (28 mg) gewonnen. Kristalle aus An, Schmp. 164–165°. IR (CHCl₃): 3620 (OH), 1700 cm⁻¹ (α,β -ungesätt. Lacton, 1-Keton). CD (Dioxan, *c* = 1.67): 320 (0), ca. 300 (0.33), 260 (+2.96). NMR: 9.27 (s, CH₃-18), 8.98 (d, *J* = 7 Hz, CH₃-21), 8.61 (s, CH₃-19), 8.02 (breites Signal, CH₃-27 und CH₃-28), 6.89 (s, 6 β -OCH₃), 5.97 (m, W_{1/2} ca. 6 Hz, 6 α -H), 5.59 (dt, *J* = 13 und 4 Hz, 22-H). [C₂₉H₄₄O₅ (472.6) Gef: MS: *m/e* 472 (M), 440 (M-MeOH), 125 (Ion at)].

5-Methoxy-24,25-dimethyl- Δ^{24} -5 α -withenolid-1,6-dion (XVIII). Verbindung XVII (130 mg), gelöst in An (7.5 ml) wurde bei 0° unter Rühren mit 1.5 ml Jones-Reagens¹⁷ versetzt. Nach 4 Min. wurde die Reaktion durch MeOH-Zugabe abgebrochen. Neutralisation mit 5 proz. Na₂CO₃, Aufarbeitung und zweimalige präp. DC (Bzl-CHCl₃-MeOH = 20:50:3 und Cy-Ee = 4:1, 4 \times entw.) lieferte XVIII (65 mg). Kristalle aus ÄtOH, Schmp. 163–165°. IR (CHCl₃): 1705 cm⁻¹ (α,β -ungesätt. Lacton, 1- und 6-Keton). CD (Dioxan, *c* = 0.75): 345 (0), 329 (+0.41), 320 (0), 295 (-2.23), 277 (0), 255 (+2.74). NMR: 9.32 (s, CH₃-18), 8.99 (d, *J* = 6 Hz, CH₃-21), 8.87 (s, CH₃-19), 8.05 (breites Signal, CH₃-27 und CH₃-28), 6.94 (s, 6 β -OCH₃), ca. 5.61 (m, *J* nicht klar erkennbar, 22-H). [C₂₉H₄₂O₅, C₂H₅OH (516.7) Ber: C, 72.06; H, 9.36. Gef: C, 72.20; H, 9.21. MS: *m/e* 470 (M), 410 (M-MeOH), 125 (Ion at)].

Spaltung von Dihydrodesoxyjaborosalacton A (IX) zu XV und XVII mit HCl/MeOH. IX (280 mg), gelöst in MeOH, wurde nach Lit.² mit wässr. HCl umgesetzt. Präp. DC (Cy-Ee = 2:1, 3 \times entw.) ergab 2 Fraktionen Unpol. Fr.: Dihydrodesoxyjaborosalacton E (XV; 149 mg) identisch mit einer authentischen Probe. Acetylierung und Oxydation des so erhaltenen XV führte zu XIV, bzw. XVI identisch mit den aus Jaborosalacton E direkt hergestellten Derivaten XIV und XVI (s. oben). Pol. Fr.: 5-Methoxy-24,25-dimethyl- Δ^{24} -5 α -withenolid-6 β -ol-1-on (XVII; 109 mg) identisch mit der aus IX und HClO₄/MeOH (s. oben) hergestellten Substanz.

Jaborosalacton C (XIX). Kristalle aus CHCl₃/ÄtOH, Schmp. 218–220°. IR (CHCl₃): 3572 (OH), 1690 cm⁻¹ (Schulter bei 1675; α,β -ungesätt. Lacton, Δ^2 -1-Keton). CD (ÄtOH, *c* = 0.60): 385 (0), 355 (+0.88), 293 (0), 258 (+4.02), 225 (+9.96). NMR: 9.29 (s, CH₃-18), 9.01 (d, *J* = 7 Hz, CH₃-21), 8.78 (s, CH₃-19), 7.96 (s, CH₃-28), 5.62 (breites Signal, CH₂-27, 22-H und 6 β -H), 3.94 (d, *J* = 11 Hz, long range

† Siehe Fussnote † S. 5175.

‡ Siehe Fussnote * S. 5176.

Aufspaltung, J nicht klar erkennbar; 2-H), 3-2-3-4 (breites m, 3-H). [$C_{28}H_{39}ClO_5$ (491-1) Ber: C, 68-48; H, 8-00; Cl, 7-23. Gef: C, 68-02; H, 7-94; Cl, 6-89. MS: m/e 490 (M^{\ddagger}), 454 ($M-HCl^{\ddagger}$), 36 (HCl^{\ddagger})].

Jaborosalacton C-acetat (XX). Jaborosalacton C (XIX; 100 mg) wurde in Pyr (1-5 ml) mit Ac_2O (1 ml) acetyliert. Aufarbeitung und präp. DC (Bzl- $CHCl_3$ -MeOH = 20:50:2, 2 \times entw.) lieferte XX (73 mg). Kristalle aus Bzl/Cy; 2 \times umkristallisiert aus Bzl/Ee; Schmp. 150-155°. IR ($CHCl_3$): 3570 (OH), 1735 (Acetat), 1710 (α,β -ungesätt. Lacton), 1680 cm^{-1} (Δ^2 -1-Keton). CD ($\dot{A}tOH$, $c = 0.46$): 385 (0), 336 (+0.68), 290 (0), 253 (+3.72), 226 (+7.58). NMR: 9.30 (s, CH_3 -18), 9.04 (d, $J = 7$ Hz, CH_3 -21), 8.80 (s, CH_3 -19), 7.97 und 7.95 (s, 27-Acetat und CH_3 -28), 5.67 (m, $J_{21,22} = 12$ Hz, $J_{22,23}$ nicht klar erkennbar; 22-H und 6 β -H), 5.11 (CH_2 -27), 3.97 (d, $J = 12$ Hz; long range Aufspaltung, J nicht klar erkennbar; 2-H), 3-2-3-4 (breites m, 3-H). [$C_{30}H_{41}ClO_6$ (533-1) Ber: Cl, 6-65. Gef: Cl, 5-70. MS: m/e 532 (M^{\ddagger}), 123 (Ion at -AcOH), 36 (HCl^{\ddagger})].

Dihydrodesoxyjaborosalacton C (XXI). Jaborosalacton C-acetat (XX; 200 mg) wurde in Ee über 5 proz. Pd/C (65 mg) über Nacht hydriert. Das nach präp. DC (Cy-Ee = 4:1, 4 \times entw.) erhaltene XXI (120 mg) konnte bisher nicht kristallisiert werden. IR ($CHCl_3$): 3570 (OH), 1695 (α,β -ungesätt. Lacton, 1-Keton). CD ($\dot{A}tOH$, $c = 0.99$): 335 (0), 305 (-1.45), 297 (-1.75), 273 (0), 260 i (+2.31), 249 (+3.62), 205 i (+5.73). NMR: 9.32 (s, CH_3 -18), 9.01 (d, $J = 7$ Hz, CH_3 -21), 8.85 (s, CH_3 -19), 5.62 (m, $J = 12$ und 4 Hz, 22-H, darunter 6 β -H). [$C_{28}H_{41}ClO_4$ (477-1) Gef: MS: m/e 476 (M^{\ddagger}), 440 ($M-HCl$), 125 (Ion at)].

Dihydrodesoxyjaborosalacton A (IX) aus XXI. Verbindung XXI (52 mg) wurde mit 2 proz. meth. KOH (10 ml) 1 Std. in N_2 -Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit 10 proz. AcOH angesäuert, eingeeengt, mit H_2O verdünnt und aufgearbeitet, wobei IX (46 mg) erhalten wurde, das 2 \times aus $CHCl_3/\dot{A}tOH$ umkristallisiert, bei 230-231° schmolz. Eine authentische Probe von IX schmolz, 2 \times aus $CHCl_3/\dot{A}tOH$ umkristallisiert, bei 231-232°, Misch.-Schmp. 230-231°. Die IR-Spektren (KBr) waren identisch, ebenso stimmten die Massenspektren überein.

24,25-Dimethyl- $\Delta^{5,24}$ -withadienolid-1-on (XXII).²⁰ XV (115 mg) wurde mit Zn-Staub (250 mg) in AcOH (5 ml) zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit Bzl. verdünnt, filtriert, mit H_2O , 5 proz. $NaHCO_3$ und H_2O gewaschen, eingedampft und über SiO_2 filtriert (Bzl-An = 4:1). Ausbeute: 77 mg. XXII wurde 2 \times aus $CCl_4/P\dot{A}$ und 1 \times aus $CH_2Cl_2/MeOH$ umkristallisiert. Schmp. 187-189°. IR ($CHCl_3$): 1695 cm^{-1} (α,β -ungesätt. Lacton, 1-Keton). CD ($\dot{A}tOH$, $c = 1.01$): 340 (0), 305 (-0.87), 281 (0), 253 (+3.31), 219 (+8.18). NMR: 9.30 (s, CH_3 -18), 9.01 (d, $J = 6$ Hz, CH_3 -21), 8.75 (s, CH_3 -19), 8.09 (breites Signal, CH_3 -27 und CH_3 -28), 5.62 (dt, $J = 12$ und 4 Hz, 22-H), 4.54 (m, W_4 ca. 7 Hz, 6-H). [$C_{28}H_{40}O_3$ (424-6) Ber: C, 79-20; H, 9-50. Gef: C, 79-47; H, 9-62. MS: m/e 424 (M), 125 (Ion at)].

24,25-Dimethyl- $\Delta^{5,24}$ -5 β -withenolid-5-ol-1-on (XXIII).²¹ Verbindung XXI (30 mg) wurde in $\dot{A}tOH$ (6 ml) mit Zn-Cu-Paar (aus 1 g Zn) 4 Std. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren, Eindampfen, präp. DC (Bzl-Ee = 4:1, 3 \times entw.) wurde XXIII (23 mg) erhalten. Die gleiche Verbindung entstand auch in langsamer Reaktion, wenn man XXI in siedendem Eisessig mit Zn behandelte (chromatographisch verglichen). Kristalle aus CH_2Cl_2/Cy , Schmp. 255-258°. IR ($CHCl_3$): 3600 (OH), 1695 cm^{-1} (α,β -ungesätt. Lacton, 1-Keton). CD (MeOH, $c = 0.53$): 330 (0), 306 (-2.12), 295 (-2.67), 286 (-2.17), 271 (0), 248 (+3.39), 221 (+3.81), 204 (+4.55). [$C_{28}H_{42}O_4$ (442-6) Gef: MS: m/e 442 (M), 125 (Ion at)].

Anhydrojaborosalacton C-acetat (XXIV). Jaborosalacton C-acetat (XX; 77 mg), gelöst in Pyr (3 ml), wurde bei 0° mit $SOCl_2$ (0.4 ml) versetzt und 1 Std. bei Zimmertemp. stehengelassen. Dann wurde mit Eis versetzt und aufgearbeitet. Nach Filtrieren über SiO_2 (Cy-Ee = 2:1) wurde XXIV (55 mg) als gelbe amorphe Substanz erhalten, die sich bisher nicht kristallisieren liess. IR ($CHCl_3$): 1735 (Acetat), 1710 (α,β -ungesätt. Lacton), 1665, 1630, 1572 cm^{-1} (Dienon). CD ($\dot{A}tOH$, $c = 0.42$): 445 (0), 408 (+0.18), 392 (0), 311 (-4.79), 272 (0), 252 (+2.59), 231 (+1.37), 202 (+8.84). NMR: 9.24 (s, CH_3 -18), 9.00 (d, $J = 7$ Hz, CH_3 -21), 8.70 (s, CH_3 -19), 7.95 (s, 27-Acetat), 5.63 (dt, $J = 12$ und 4 Hz, 22-H, darunter 6 β -H), 5.11 (CH_2 -27), 3.96 (d, $J = 10$ Hz, 2-H), 3.41 (d, $J = 6$ Hz, 4-H), 2.96 (dd, $J = 10$ und 6 Hz, 3-H). [$C_{30}H_{39}ClO_5$ (515-1) Gef: MS: m/e 514 (M^{\ddagger}), 478 ($M-HCl$), 36 (HCl^{\ddagger})].

24-Methyl-25-acetoxymethyl- $\Delta^{2,4,24}$ -withatrienolid-1-on (XXV). (a) Jaborosalacton B-diacetat (III; 723 mg) wurde in AcOH (15 ml) mit Zn-Staub (760 mg) 2 Std. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Dann wurde abfiltriert, die Lösung eingedampft und der Rückstand an SiO_2 (Bzl- $CHCl_3$ -MeOH = 20:50:1) chromatographiert. XXV (223 mg) wurde als chromatographisch einheitliche aber nicht kristalline Substanz erhalten.

(b) Anhydrojaborosalacton C-acetat (XXIV; 92 mg) wurde in AcOH (5 ml) mit Zn-Staub (100 mg)

† Siehe Fussnote † S. 5175.

‡ Siehe Fussnote ‡ S. 5176.

1 Std. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Dann wurde die Lösung abfiltriert und eingedampft. Nach präp. DC (Cy-Ee = 2:1, 3 × entw.) wurde XXV (31 mg) erhalten. Die aus den Ansätzen (a) und (b) erhaltenen Substanzen hatten gleiche Rf-Werte in den DC-Systemen Cy-Ee = 2:1, 3 × entw.; PÄ - An = 10:1; Bzl-Ee = 4:1, 2 × entw., CHCl₃-MeOH = 20:1; Di-Ee-An = 25:5:4, 2 × entw. Die IR-Spektren (KBr) waren identisch, ebenso die Massen- und NMR-Spektren. IR (KBr): 1730 (Acetat), 1705 (α,β-ungesätt. Lacton), 1650, 1620, 1560 cm⁻¹ (Dienon). CD (MeOH, c = 0.32): 360 (0), 309 (-0.97), 282 (0), 248 (+5.14), 220 (0), 210 (-2.80). NMR: 9.25 (s, CH₃-18), 8.95 (d, J = 7 Hz, CH₃-21), 8.63 (s, CH₃-19), 7.94 (s, mit Schulter bei 7.92; CH₃-28 und 27-Acetat), 5.60 (dt, J = 12 und 4 Hz), 5.10 (CH₂-27), 4.38 (d, J = 5 Hz, 4-H), 3.98 (d, J = 9 Hz, 2-H). [C₃₀H₄₀O₅ (480.6) Gef. MS: m/e 480 (M), 420 (M-AcOH)].

Anerkennung—Wir danken Herrn Dozent Dr. G. Snatzke und Herrn Dr. H.-W. Fehlhaber für wertvolle Anregungen und Diskussionen, FrI. Schäfer und Herrn Jakobi für geschickte experimentelle Mitarbeit, dem Landesamt für Forschung, Düsseldorf, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk für die zur Verfügung gestellten analytischen Geräte.

LITERATURER

- ¹ H. Mitteilung: R. Tschesche, H. Schwang, H.-W. Fehlhaber und G. Snatzke, *Tetrahedron* **22**, 1129 (1966).
- ² R. Tschesche, H. Schwang und G. Legler, *Ibid.* **2**, 1121 (1966).
- ³ D. Lavie, E. Glotter und Y. Shvo, *J. Org. Chem.* **30**, 1774 (1965); D. Lavie, E. Glotter und Y. Shvo, *J. Chem. Soc.* 7517 (1965).
- ⁴ Zur systematischen Nomenklatur dieser Verbindungen vergl. E. Glotter, R. Waitman und D. Lavie, *J. Chem. Soc. (C)*, 1765 (1966).
- ⁵ vgl. W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscovitz, W. Klyne und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4013 (1961); C. Djerassi und W. Klyne, *J. Chem. Soc.* 2390 (1963).
- ⁶ G. Snatzke, *Tetrahedron* **21**, 413, 421 (1965).
- ⁷ G. Snatzke, H. Schwang und P. Welzel in R. Bonnet und J. G. Davis: *Some Newer Physical Methods in Structural Chemistry*, S. 159. United Trade Press, London (1967).
- ⁸ J. Levisalles, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 551 (1960); und die dort zitierte Literatur.
- ⁹ G. Snatzke und G. Eckardt, *Tetrahedron* **24**, 4543 (1968), und die dort zitierte Literatur; vergl. auch G. Snatzke, *Angew. Chem.* **80**, 15 (1968).
- ¹⁰ C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion*, S. 115 f. McGraw-Hill, New York (1960).
- ¹¹ G. J. Karabatsos, G. C. Sonnichsen, N. Hsi und D. J. Fenoglio, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5067 (1967); und dort zitierte Literatur.
- ¹² B. O. Lindgren, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1397 (1967).
- ¹³ L. F. Fieser und M. Fieser: *Reagents for Organic Synthesis*, S. 1278 f. Wiley, New York, London, Sydney (1967), und die dort zitierte Literatur. J. W. Cornforth, (Mrs.) R. H. Cornforth und K. H. Mathew, *J. Chem. Soc.* 112 (1959); und die dort zitierte Literatur.
- ¹⁴ S. G. Levine und M. E. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2826 (1959).
- ¹⁵ R. Tschesche, H. Kohl und P. Welzel, *Tetrahedron* **23**, 1461 (1967).
- ¹⁶ Ausgeführt nach J. W. Hamersma und E. J. Snyder, *J. Org. Chem.* **30**, 3985 (1965).
- ¹⁷ C. Djerassi, R. R. Engle und A. Bowers, *Ibid.* **21**, 1547 (1956).
- ¹⁸ Ausgeführt nach C. W. Shoppee, R. H. Jenkins und G. H. R. Summers, *J. Chem. Soc.* 1657 (1958).
- ¹⁹ Ausgeführt nach K. Brückner, B. Hampel und U. Johnsen, *Chem. Ber.* **94**, 1225 (1961).
- ²⁰ Ausgeführt nach T. Jen und M. E. Wolff, *J. Org. Chem.* **28**, 1573 (1963).
- ²¹ Ausgeführt nach Lit.¹⁻⁴