

DIE STRUKTUR DES LASIOSPERMANS EIN NEUER TYP VON FURANSESQUITERPENEN

H. BORNOWSKI*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität, Berlin

(Received in Germany 23 February 1971; Received in the UK 22 March 1971)

Abstract—Two new furanosesquiterpenes, Lasiosperman (13) and Dehydrolasiosperman (4), have been isolated from *Lasiospermum radiatum* Trev. The structures of these compounds have been deduced on the basis of spectrochemical evidence and by degradative experiments. The synthesis of a degradation product (5) is described. The structure of a third compound (14) is proposed by spectroscopic arguments.

Zusammenfassung—Aus *Lasiospermum radiatum* Trev. werden zwei neue Furanosesquiterpene, Lasiosperman (13) und Dehydrolasiosperman (4), isoliert. Die Strukturen dieser Verbindungen lassen sich aufgrund ihrer spektroskopischen Daten und durch Abbau ableiten. Die Synthese eines Abbauproduktes (5) wird beschrieben. Die Struktur einer dritten Verbindung (14) wird durch ihre spektralen Daten wahrscheinlich gemacht.

BEI der Untersuchung der Inhaltsstoffe von *Lasiospermum radiatum* Trev. zeigt es sich, dass diese zum Tribus VII gehörende Composite innerhalb des Subtribus Anthemideae-Anthemidinae eine Sonderstellung einnimmt. Während alle bis jetzt untersuchten Arten dieses Subtribus Acetylenverbindungen enthalten, treten diese in der *Lasiospermum radiatum* nicht auf. Orientierende Vorversuche liessen erkennen, dass in dieser Art dagegen Sesquiterpene vorkommen, die Furanringe enthalten. Von Furanosesquiterpenen, bei denen der Furanring nicht Bestandteil eines kondensierten Ringsystems ist, sind nur wenige natürlich vorkommende Vertreter bekannt.¹⁻⁸ Da derartige Furanosesquiterpene aus in Europa heimischen höheren Pflanzen bisher nicht isoliert werden konnten und Sesquiterpene mit mehreren intakten Furanringen unbekannt sind, wurde diese Lasiospermumart angebaut und ihre Inhaltsstoffe untersucht.

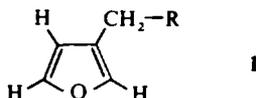
Wird der aus den Wurzeln gewonnene Extrakt an Kieselgel chromatographiert, so kann man aus den mit Petroläther eluierbaren unpolaren Anteilen nach weiterer chromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid durch Destillation im Kugelrohr 200 mg einer relativ instabilen Substanz erhalten, die nach dem Gaschromatogramm einheitlich ist. Das IR-Spektrum dieser Verbindung besteht aus wenigen scharfen Banden. Absorptionen bei 1395 und 1380/cm lassen das Vorliegen von Methylgruppen vermuten, und Banden bei 1625 und 960/cm deuten auf das Vorliegen einer Doppelbindung hin. Die übrigen Banden bei 1555, 1510, 1170, 1075, 1035 und 880/cm sind alle als Absorptionen des Furankerns anzusehen. Eine Konjugation kann jedoch nicht vorhanden sein, denn das UV-Spektrum zeigt lediglich eine Bande bei 216 m μ mit einer Extinktion von 12,700, was mit einem Furanring vereinbar wäre. Nach Massenspektrum und Elementaranalyse kommt der Verbindung das

* Meinem Lehrer Professor F. Bohlmann zum 50. Geburtstag gewidmet.

Molgewicht 230 und die Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_2$ zu. Da das IR-Spektrum keinen Aufschluss über die Funktion der Sauerstoffe gibt, muss neben dem Furanring ein Äthersauerstoff bzw. ein weiterer Furankern vorhanden sein.

Den entscheidenden Hinweis auf die Struktur liefert das NMR-Spektrum. Man erkennt das Vorliegen eines in 3-Stellung alkylsubstituierten Furanrings an der Lage und den Kopplungskonstanten der Signale von drei Furanprotonen, die bei Hochauflösung als Doppeldoubletts erscheinen, durch eine long-range-Kopplung mit einer Methylengruppe zu Triplets aufgespalten.

$$\text{ddt } 3.85 \tau (J = 1.8; 0.9; 0.4)$$



$$\text{ddt } 2.79 \tau (J = 1.5; 1.8; 0.3)$$

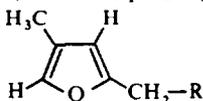
$$\text{ddt } 2.89 \tau (J = 1.5; 0.9; 0.9)$$

Aus diesen Signalen geht die Stellung des Substituenten eindeutig hervor. Die Verschiebung der Resonanz des Protons in der 2-Position zu höheren Feldern im Verhältnis zum 5-H mit der normalen Lage eines Furan- α -Protons ist typisch, wenn der Furankern in 3-Stellung einen gesättigten Rest trägt. Ausserdem zeigen die Signale nur Doublett-Aufspaltungen, die einer 2,4-, 2,5- und 4,5-Kopplung zuzuordnen sind. Es fehlt eine 3,4-Kopplung, die in der Grössenordnung von 3,5 c/s liegt.

Das NMR-Spektrum des Naturstoffs deutet ausserdem darauf hin, dass im Molekül noch ein weiterer Furanring vorliegen muss mit einer 4-Methylgruppe und einem Alkylsubstituenten in 2-Stellung.

$$\text{dd } 8.07 \tau (J = 0.4; 1.2)$$

$$\text{dq} 4.27 \tau (J = 0.9; 0.4; 0.9)$$



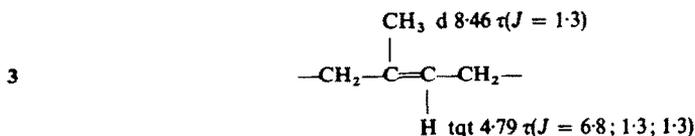
$$\text{dq } 3.05 \tau (J = 0.9; 1.2)$$

2

Das 5-Proton dieses Furans erscheint, bedingt durch das 3-H, als Doublett, gegenüber der normalen Lage eines α -Protons durch die 4-Methylgruppe zu höheren Feldern verschoben und durch diese zum Quartett aufgespalten. Eine nicht mehr auflösbare long-range-Kopplung mit dem Alkylsubstituenten führt lediglich zur Linienverbreiterung. Die Methylengruppe der Seitenkette erkennt man jedoch im Signal des Furanprotons in 3-Position, das neben dem Doublett mit dem 5-H und dem Quartett durch die Methylgruppe eine weitere Triplettaufspaltung zeigt. Die Stellung zwischen zwei Alkylsubstituenten führt zu einer Lage des Signals bei relativ hohem Feld.

Neben dem Doppeldoublett für die Methylgruppe an diesem Furanring zeigt das Spektrum bei 8.46 τ ein Signal für eine weitere Methylgruppe, die aufgrund ihrer Lage ungesättigt sein muss und als Doublett mit 1.3 c/s auftritt, zusätzlich mit einer Triplettkopplung von 0.7 c/s. Das Signal des zum Doublett führenden olefinischen Protons liegt bei 4.79 τ als kompliziertes Signal, das sich durch Hochauflösung als Triplett-Quartett-Triplett zu erkennen gibt ($J = 6.8; 1.3; 1.3$). Diese Daten zeigen das

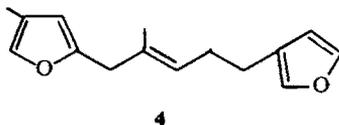
Vorliegen einer methylsubstituierten Doppelbindung, die von zwei Methylengruppen benachbart ist, als weiteres Strukturelement.



Die Messung des Overhauser-Effekts zwischen Methylgruppe und olefinischem Proton führt zu keiner Erhöhung der Intensität der Signale, so dass eine *trans*-Konfiguration der Doppelbindung vermutet werden kann.

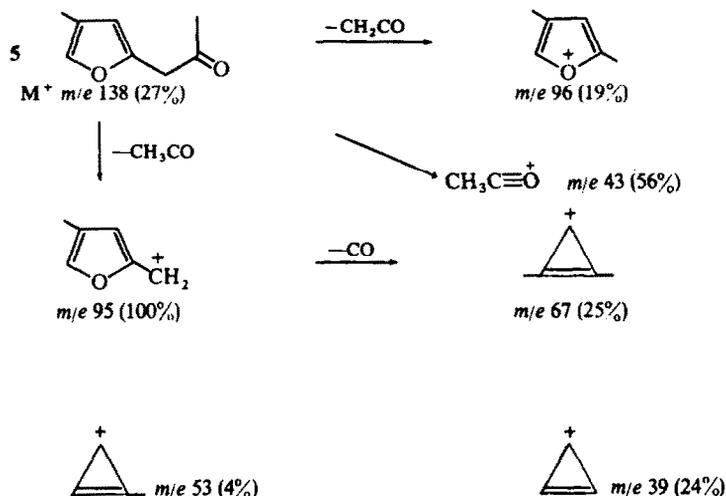
Ein im Bereich von 7.5–7.9 τ liegendes komplexes Multipllett, das nach dem Integral einer Anzahl von vier Protonen entspricht, deutet aufgrund seiner Lage und der Tatsache, dass es sich nicht um ein Spektrum 1. Ordnung handelt, auf das Vorliegen zweier benachbarter Methylengruppen hin, die zwischen zwei Doppelbindungen liegen. Die der Summenformel entsprechend noch fehlenden zwei Protonen erscheinen als verbreitertes Singulett bei 6.84 τ , eine Lage, die eine Methylengruppe nur einnehmen kann, wenn sie zwischen zwei ungesättigten Systemen liegt.

Diesen durch das NMR-Spektrum ermittelten Strukturelementen wird die Struktur 4 gerecht, wenn man die Vermutung mit hinzuzieht, dass es sich um ein Sesquiterpen handelt.

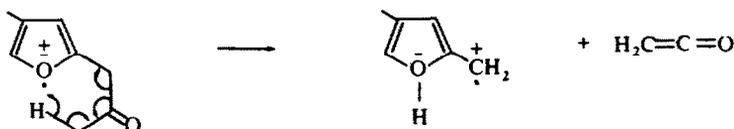


Formal sind drei weitere Strukturen möglich, die man sich durch Verschieben der Doppelbindung um eine Bindung und durch jeweiligen Austausch der Methylgruppe an dieser Doppelbindung denken kann.

Eine Entscheidung über diese vier Möglichkeiten lässt sich durch Oxidation fällen. Bedingt durch die Oxidationsanfälligkeit alkylsubstituierter Furane lässt sich das Molekül nicht mit Persäure, Permanganat oder Ozon an der isolierten Doppelbindung spalten, da unter den üblichen Bedingungen auch die Furanringe angegriffen werden. Zum Erfolg führt jedoch vorsichtige Oxidation mit gepulvertem Permanganat in Aceton bei tiefen Temperaturen. Man erhält einen Neutralstoff, der nach Dünnschichtchromatographie an Kieselgel und Destillation im Kugelrohr rein erhalten werden kann. Im IR-Spektrum erkennt man an den typischen Banden, dass der Furanring im Spaltprodukt noch intakt ist und ausserdem nach der Absorption bei 1725/cm ein unkonjugiertes Keton vorliegen muss. Das NMR-Spektrum zeigt an den vorher diskutierten Bandenlagen und Kopplungen, dass der in 4-Stellung methylsubstituierte Furanring im Abbauprodukt enthalten ist. Ein Signal für eine weitere Methylgruppe bei 7.96 τ , das mit 0.4 c/s zum Triplett aufgespalten ist/und ein verbreitertes Singulett bei 6.49 τ sind nur mit der Struktur 5 für das Abbauprodukt vereinbar.

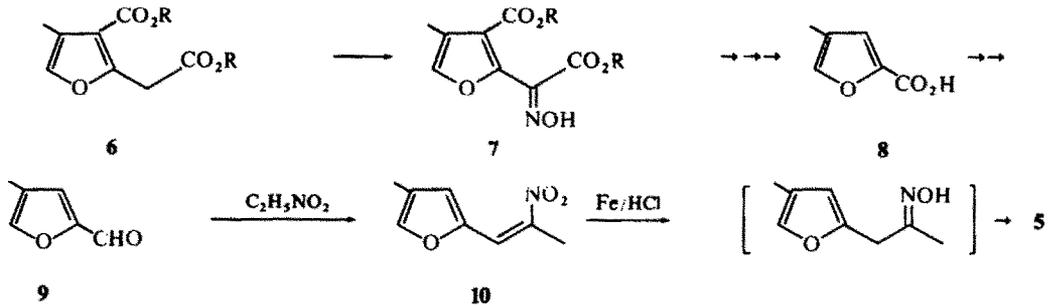


Bestätigt wird diese Annahme durch das Massenspektrum. Erwartungsgemäss stellt das durch Abspaltung des Acylrestes aus dem Molekularion entstehende Kation (m/e 95) den Base-Peak dar. Das zweitgrösste Signal ist das Acylkation (m/e 43). Weitere Fragmentierungen liefern die bei Furanen üblichen Cyclopropenyl-Kationen m/e 67, m/e 53 und m/e 39. Interessant ist die Abspaltung von Keten aus dem Molekularion unter Bildung des 2,4-Dimethylfuran-Kations, die man sich folgendermassen vorstellen kann:



Die endgültige Sicherung des Abbauproduktes wurde durch Synthese erbracht.

Furanverbindungen mit einem Alkylrest in 4- und einer funktionellen Gruppe in 2-Stellung sind die am schwersten zugänglichen Derivate in der Furanreihe. So ist auch 4-Methylfurfural (9), das als Ausgangsmaterial dienen sollte, in der Literatur nicht beschrieben. Das gewünschte Abbauprodukt wurde auf folgendem Weg, wenn auch mit sehr schlechten Ausbeuten, erhalten: Ausgehend von Acetondicarbonsäureester und Chloraceton wird nach einer Feist-Benary-Synthese zum 4-Methylfuran-2-essigsäure-3-carbonsäurediester (6) ringgeschlossen.⁹ Die Methylengruppe der Essigsäure-Seitenkette lässt sich mit Amylnitrit zum Isonitrosoester (7) kondensieren. Überführung in die Nitrilsäure, Decarboxylierung und Verseifung liefert dann die 4-Methylfuran-2-carbonsäure (8), die entweder über das Säurechlorid und eine Rosenmund-Reaktion oder mit besseren Ausbeuten durch Alanatreduktion des Esters und anschliessende Braunsteinoxidation des Alkohols in das 4-Methylfurfural (9) überführt wird. Dieser Aldehyd wird mit Nitroäthan zum Nitroalken (10) kondensiert,¹⁰ und man erhält nach reduktiver Hydrolyse mit Eisen/Salzsäure ein Furanketon (5), das in allen Eigenschaften mit dem durch Oxidation erhaltenen Abbauprodukt identisch ist.

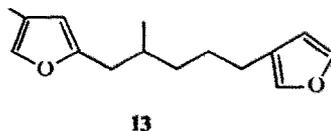


Diese Synthese zeigt eindeutig, dass die Struktur des isolierten Naturstoffs durch die in 4 aufgezeigte isoprenoide Formel wiedergegeben wird.

Bei den Chromatographien zur Reinigung von 4 diente die Gaschromatographie als analytisches Hilfsmittel zum Erkennen der Substanz in den einzelnen Fraktionen. Dabei hatte es sich gezeigt, dass in den ersten Fraktionen 4 mit einer Substanz verunreinigt ist, die sich auf der Dünnschicht geringfügig unpolarer verhält. Durch mehrfache Dünnschicht konnten schliesslich 6 mg einer Substanz abgetrennt werden, die nach Destillation gaschromatographisch einheitlich war. Das UV-Spektrum dieser Substanz ist praktisch identisch mit dem von 4, und auch das IR-Spektrum unterscheidet sich nur durch eine andere Aufspaltung der Methylgruppenschwingung (1395, 1385/cm) und durch die Tatsache, dass die scharfe Bande bei 960/cm praktisch fehlt. Damit liegt die Vermutung nahe, dass es sich um die Dihydroverbindung von 4 handelt. Bestärkt wird dieses durch das Massenspektrum. Das bei 4 durch β -Spaltung neben der Doppelbindung entstehende Fragment der Masse 149 (11) fehlt im Spektrum der neuen Substanz, die jetzt aber einen zusätzlichen Peak bei m/e 123 zeigt (12).

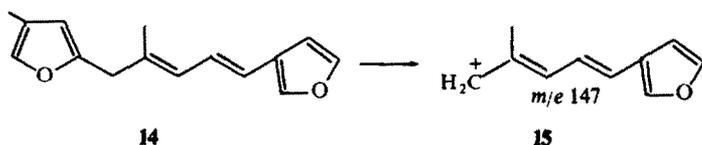


Das NMR-Spektrum zeigt die Furanprotonen bei gleichen Feldern wie bei 4. Es fehlen jedoch die Signale für das olefinische Proton und für die Methylengruppe zwischen Furanring und Doppelbindung. Die in 4 ungesättigte Methylgruppe bei 8.46 τ erscheint jetzt als Doublett ($J = 6.5$) bei 9.12 τ . Damit kann kein Zweifel mehr bestehen, dass es sich um die Verbindung 13 handelt, was sich durch Hydrierung von 4 zu 12 beweisen lässt.



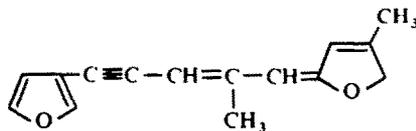
Bei der dünnschichtchromatographischen Trennung von 4 und 13 beobachtet man eine geringfügig polarere Fraktion, die ein UV-Spektrum von 274 $m\mu$ zeigt. Das würde dem chromophoren System eines in 3-Stellung zweifach ungesättigt

substituierten Furans entsprechen, und es liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dieser Substanz um Dehydro-4 (14) handeln könnte.



Diese Vermutung verstärkt sich, wenn man das Massenspektrum der mit 4 und 13 verunreinigten Verbindung misst. Neben den Molpeaks von 4 (m/e 230) und 13 (m/e 232) tritt ein weiterer bei m/e 228 auf, und ausserdem enthält das Spektrum ein Fragment m/e 147, das weder bei 4 noch bei 13 auftritt, durch das Allylkation 15 des chromophoren Systems eines Dehydro-4 (14) aber zwanglos zu erklären wäre. Es lagen jedoch weniger als 1 mg von dieser Verbindung vor, die nicht rein erhalten werden konnten, so dass eine Strukturaufklärung nicht durchführbar war.

Die Stammverbindung (13) dieser Reihe möchte ich nach der in dieser Naturstoffklasse üblichen terminologie als Lasiosperman und 4 dermentsprechend als Dehydro-Lasiosperman bezeichnen. 4 und 13 haben demnach das gleiche Kohlenstoffskelett wie das von Massy-Westropp⁷ aus einer in Australien heimischen Eremophilaart isolierte Freelingin, dem die Struktur 16 zugeordnet wird.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem Beckman DK 1 und die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR 9 gemessen. Die NMR-Spektren wurden in CCl_4 im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard, teilweise unter Benutzung des Varian-Computers C 1024, und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Für die Gaschromatogramme diente das Perkin-Elmer-Fraktometer F 7 mit Helium als Trägergas. Für die Säulenchromatographie wurde annähernd neutrales Aluminiumoxid (Akt.-St. II) bzw. Kieselgel (P_H 5-6) und für die Dünnschichtchromatographie Kieselgel HF 254 benutzt. Die Destillationen wurden im Kugelrohr durchgeführt, die angegebenen Siedetemp. sind Luftbadtemp. Die Analysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass mit dem F. und M. C. H. N-Microanalyser Modell 180 durchgeführt.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Lasiospermum radiatum Trev. 1.5 kg frisch zerkleinerte Wurzeln wurden zweimal je 24 Stdn. mit Äther/Petroläther (1:2) bei Raumtemp. extrahiert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer unter Wasserstrahl-Vak. abgezogen. Man erhielt 5.4 g eines öligen Extraktes, aus dem sich mit Methanol keine fettartigen Substanzen abtrennen liessen. Der Extrakt wurde daher zunächst grob an Kieselgel in mehrere Fraktionen zerlegt.

Isolierung von Dehydro-Lasiosperman (4). In den mit Petroläther isolierbaren Anteilen liessen sich die Fette mit Methanol abtrennen. Aus der Mutterlauge isolierte man nach mehrfacher Chromatographie an Al_2O_3 4, von dem nach Destillation 208 mg rein erhalten werden konnten. Schwach gelbliches Öl. Sdp._{0.01} = 90°. ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.3) Ber: C, 78.22; H, 7.88; Gef: C, 78.30; H, 7.92%); Physikal. Daten s. theor. Teil.

Oxidation von 4. 50 mg 4 wurden in 10 ml Aceton unter Eiskühlung so lange mit gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt, bis die letzte Zugabe die Lösung länger als eine Minute färbte. Es wurde dann mit einem Tropfen ges. Natriumbisulfidlösung reduziert und vom Braunstein abfiltriert. Der Braunstein wurde mit Äther gewaschen, das schwach alkalische Filtrat mit Wasser versetzt und ausgeäthert.

Der Rückstand ergab nach Destillation im Glasrohr 8 mg 5. Farbloses Öl. Sdp.₁₂ = 95°; IR. C=O 1725; Furanring 1555, 1125/cm NMR. Furan-4-CH₃ dd τ 8.02 (3) (J = 1.2 + 0.4); —CH₂COCH₃ s breit 6.49 (2), t 7.96 (3) (J = 0.4); Furan-3-H m 4.03 (1); Furan-5-H dq 2.96 (J = 0.9 + 1.2).

Synthese von 1-(3-Methyl-furan-2)-propanon-2 (5)

Weg (a) 4-Methyl-furan-2-carbonsäuremethylester. Die 4-Methyl-furan-2-carbonsäure 8 wurde nach der Vorschrift von Rinkes⁹ ausgehend von Acetondicarbonsäureester und Chloraceton hergestellt. 4.9 g 8 wurden in 20 ml Äther mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan bei Raumtemp. verestert. Nach Abdampfen des Äthers erhielt man 5.1 g farbloses Öl. (Ausb. 94%). Sdp.₁₂ = 90°; UV: 255.5 mμ; IR: Furan-CO₂R 1745, 1730; Furanring 1535, 1520, 1145, 1115, 865/cm; NMR: —CO₂CH₃ s τ 6.19 (3); Furan-4-CH₃ dd 7.94 (3) (J = 1.1 + 0.5); Furan-5-H dq 2.71 (1) (J = 1.0 + 1.1); Furan-3-H dq 3.06 (1) (J = 1 + 0.5).

4-Methyl-furfurylalkohol. 5.1 g 4-Methyl-furan-2-carbonsäuremethylester wurden mit 920 mg Lithium-aluminiumhydrid in 50 ml abs. Äther versetzt. Nach Abklingen der Gasentwicklung erhitze man 30 Min. zum Sieden, zersetzte mit ges. Ammonchloridlösung und ätherte aus. (Ausb. 85%). Sdp.₁₂ = 95°; IR: —OH 3630, 3430; Furanring 1560, 1130, 830/cm; NMR: Furan-CH₂OH s breit τ 5.66 (2), s breit 6.22 (1); Furan-4-CH₃ m 8.03 (3); Furan-5-H m 2.98 (1); Furan-3-H s breit 4.0 (1).

4-Methyl-furfural (9). 3.5 g 4-Methyl-furfurylalkohol wurden in 60 ml Äther mit 40 g Braunstein 14 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Man filtrierte vom Braunstein ab und chromatographierte den Eindampfrückstand grob an Al₂O₃. Mit Äther/Petroläther (1:10) eluierte man 2.9 g 9. (Ausb. 85%). Hellgelbes Öl. Sdp.₁₂ = 85°; IR: Furan-CHO 2710, 2750, (1715), 1695; Furanring 1510, 1155, 855/cm; NMR: Furan-2-CHO d τ 0.47 (1) (J = 0.5); Furan-4-CH₃ dd 7.91 (3) (J = 1.1 + 0.5); Furan-5-H qdd 2.58 (1) (J = 1.1 + 0.9 + 0.5); Furan-3-H dq 2.99 (1) (J = 0.9 + 0.5).

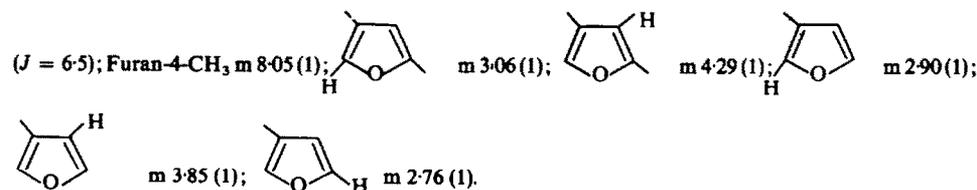
Weg (b) 4-Methylfuran-2-carbonsäurechlorid. 2 g sorgfältig getrocknetes 8 wurden in 7 ml abs. Benzol mit 2.3 g frisch dest. Thionylchlorid in 5 ml abs. Benzol versetzt und 5 Stdn. zum Rückfluss erhitzt. Überschüssiges Thionylchlorid und Benzol destillierte man bei einem Vak. von 100 mm ab und nahm das Säurechlorid ohne weitere Reinigung in abs. Xylol auf.

Rosenmund-Reaktion. Die Lösung des ungereinigten 4-Methyl-furan-2-carbonsäurechlorids in 20 ml abs. Xylol wurden mit 1.2 g 5% Pd/BaSO₄ versetzt und unter Rühren bei einer Heizbadtemp. von 125° trockener Wasserstoff eingeleitet. Die HCl-Entwicklung war nach 2 Stdn. praktisch beendet. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und der Aldehyd aus dem Filtrat mit einer 30proz. wssg. Natriumbisulfidlösung extrahiert. Die wssg. Lösung wurde mit Äther gewaschen, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach Destillation erhielt man 520 mg 9 (Ausb. 27%, bezogen auf 8).

1-(4-Methyl-furyl-2)-2-nitro-propen-1 (10) 2.3 g frisch dest. 9 wurden in 2.5 ml Äthanol mit 1.5 g Nitroäthan und 0.2 ml n-Butylamin 8 Stdn. am Rückfluss erhitzt. 10 kristallisierte beim Abkühlen auf 0° in gelben Nadeln aus. Man erhielt 3.05 g (Ausb. 87%). Smp. = 45°; UV: λ_{max} 349, 235 mμ (ε = 18,300, 4500); IR: —NO₂ 1530; Furanring 1510, 1160, 870/cm; NMR: —CH=C—CH₃ s breit τ 2.36 (1), s breit 7.50 (3); Furan-4-CH₃ m 7.92 (3); Furan-5-H s breit 2.66 (1); Furan-3-H s breit 3.40 (1).

1-(4-Methyl-furyl-2)-propanon-2 (5) 3 g der Nitroverbindung 10 wurden in 20 ml Wasser mit 10 g Eisenpulver und 10 mg FeCl₃ auf 90° erhitzt und in 1 Stde. tropfenweise mit 4 ml kz. Salzsäure versetzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch machte man mit 25proz. Natronlauge alkalisch und saugte den Rückstand ab. Das Filtrat wurde ausgeäthert und ergab nach Chromatographie an Al₂O₃ 770 mg 5 (Ausb. 31%), das in allen Eigenschaften mit dem durch oxidativen Abbau aus 4 gewonnen Keton identisch war.

Isolierung von Lasiosperman (13). Aus den unpolarsten Fraktionen der chromatographischen Reinigung von 4 liessen sich 6 mg 13 durch zahlreiche Säulen- und Dünnschichtchromatographien isolieren. Die Trennung von 4 wurde gaschromatographisch verfolgt. (Säule = 5% Siliconöl/Diatoport S, 170°). Gelbliches Öl; IR: Furanring 1510, 1170, 1130, 1075, 1035, 880/cm; NMR: —CH—CH₃ d τ 9.15 (3)



Hydrierung von 4 zu 13. 30 mg 4 wurden in Methanol mit Pd/BaSO₄ hydriert. Das von einer weitergehend hydrierten Verbindung dünnschichtchromatographisch abgetrennte Dihydroprodukt war in allen Eigenschaften identisch mit 13.

LITERATUR

- ¹ M. Pavan, F. Piozzi und A. Quilico, *Tetrahedron* **1**, 177 (1957)
- ² T. Kubota, *Ibid.* **4**, 68 (1958)
- ³ A. J. Birch, R. Massy-Westropp, S. W. Wright, T. Kubota und T. Matsuura, *Chem. & Ind.*, 902 (1954)
- ⁴ Y. Hirose und M. Ogawa, *Nippon Kagaku Zasshi* **83**, 747 (1962); *Chem. Abstr.* **59**, 1565 (1963)
- ⁵ Y. Hirose, T. Sakai und K. Nishimura, *Tetrahedron Letters* 1171 (1963)
- ⁶ T. Kubota und T. Matsuura, *Chem. & Ind.*, 491 (1957)
- ⁷ R. A. Massy-Westropp, G. D. Reynolds und T. M. Spotswood, *Tetrahedron Letters* 1939 (1966)
- ⁸ S. Uyeo, H. Irie, H. Kimura, N. Otani und K. Ueda, *Chem. Comm.* 678 (1967)
- ⁹ S. J. Rinkes, *Rec. Trav. Chim.* **50**, 1127 (1931)
- ¹⁰ H. B. Hass, A. G. Susie und R. L. Heider, *J. Org. Chem.* **15**, 8 (1950)