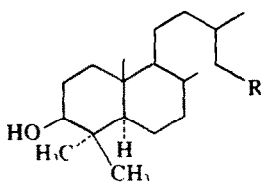
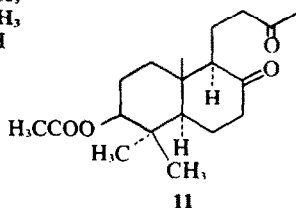


- 3: R<sub>1</sub> = OCOCH<sub>3</sub>      R<sub>2</sub> = COOH  
 4: R<sub>1</sub> = OH            R<sub>2</sub> = COOH  
 5: R<sub>1</sub> = OCOCH<sub>3</sub>      R<sub>2</sub> = COOCH<sub>3</sub>  
 6: R<sub>1</sub> = OH            R<sub>2</sub> = COOCH<sub>3</sub>  
 8: R<sub>1</sub> = OH            R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>OH  
 10: R<sub>1</sub> = O             R<sub>2</sub> = COOH



- 7: R = COOH  
 9: R = CH<sub>2</sub>OH

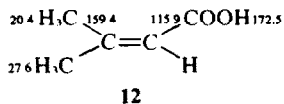


-CH<sub>3</sub> und Essigsäure bzw. H<sub>2</sub>O, wie aus dem hochaufgelösten Spektrum hervorgeht.

Für die vollständige Strukturaufklärung und Ermittlung der Stereochemie wurde die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie herangezogen, die sich dafür als besonders geeignet erwiesen hat.<sup>16,17</sup>

Von der isolierten Verbindung 3, dem Hydrolyseprodukt 4 und dem Ozonolyseprodukt 11 wurden die <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, die im Falle von 3 und 11 jeweils ein Signal zu wenig aufwiesen, sowie die <sup>1</sup>H-off-resonance entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen, die Aufschluss über die Multiplizitäten geben und damit eine Unterscheidung der Signale von CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH und quartären C-Atomen ermöglichen. Da auch die <sup>1</sup>H-off-resonance entkoppelten Spektren keine Hinweise auf die fehlenden Signale gaben und da es sich bei diesen vermutlich um die Signale quartärer C-Atome handelte, wurde zu ihrer Erkennung die Methode von Sadler<sup>18</sup> angewendet, bei der die <sup>1</sup>H-Breitbandentkopplung mit geringer Energie vorgenommen wird. Es zeigte sich, dass die fehlenden Signale in der Tat Singulett sind, die im <sup>1</sup>H-off-resonance-Spektrum jeweils vom Signal eines Methylen-C-Atoms überdeckt werden.

Während die Signale der sp<sup>2</sup>-C-Atome (δ<sub>C</sub> > 100 ppm, TMS innerer Standard) aufgrund der Multiplizitäten, der Lage und des Vergleichs mit den Spektren von 4 und 11 sowie von β,β-Dimethylacrylsäure 12 leicht zugeordnet



werden konnten und die Strukturmerkmale C=CH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>-C=C(H)COOH erkennen liessen, wurden für die Zuordnung der sp<sup>3</sup>-C-Signale zusätzlich zahlreiche selektive <sup>1</sup>H-Entkopplungsexperimente durchgeführt. So konnten durch Einstrahlen der <sup>1</sup>H-Resonanzfrequenzen der verschiedenen Methylprotonen die entsprechenden <sup>13</sup>C-Signale erkannt werden, und es liessen sich die Signale allylständiger C-Atome von C-Atomen in rein aliphatischer Umgebung unterscheiden, wie z.B. im Falle der beiden bei δ<sub>C</sub> ≈ 55 ppm beobachteten Signale, die im <sup>1</sup>H-off-resonance-Spektrum beide eine Dublettstruktur zeigen, sich aber bei selektiver Entkopplung als

CH-C(sp<sup>2</sup>) (δ<sub>C</sub> = 55.9 ppm) bzw. CH-C(sp<sup>3</sup>) (δ<sub>C</sub> = 54.8 ppm) zu erkennen geben.

Aufgrund der erhaltenen Daten liess sich die in Abb. 1 wiedergegebene Korrelation der <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen von 3 bzw. den Derivaten 4 und 11 aufstellen und daraus unter Berücksichtigung der allgemeinen Gesetzmässigkeiten der <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen<sup>16,17</sup> die Struktur ableiten. Zu ihrer Sicherstellung wurde ferner das <sup>13</sup>C-Spektrum des α-Onocerindiacetats (13), dessen Stereochemie bekannt ist,<sup>19</sup> analysiert und eine Zuordnung erhalten, die mit der für das Dekalinsystem von 3 getroffenen vollkommen übereinstimmt (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. <sup>13</sup>C-chemische Verschiebungen der untersuchten Verbindungen (in CDCl<sub>3</sub>, δ<sub>C</sub><sup>TMS</sup> = 0 ppm)

	3	4	11	13	1
C-1	36.8	37.1	36.6	36.8	39.4
C-2	24.3	27.8	23.9	24.4	26.1
C-3	80.7	78.9	80.1	80.7	38.3
C-4	38.1	39.2 <sup>a</sup>	38.2	38.2	44.4
C-5	54.8	54.7	53.5	54.9	56.4
C-6	24.0	24.0	23.2	23.9	26.1
C-7	38.1	38.2	42.6 <sup>b</sup>	38.1	38.6
C-8	147.5	147.7	211.2 <sup>c</sup>	148.1	148.0
C-9	55.9	56.0	62.7	57.2	56.5
C-10	39.3	39.5 <sup>a</sup>	42.1	39.1	40.2
C-11	21.8	21.7	16.3	22.3	23.3
C-12	40.0	40.0	42.1 <sup>b</sup>	-	133.9
C-13	163.4	163.7	208.6 <sup>c</sup>	-	133.4
C-14	115.1	114.9	-	-	141.6
C-15	171.8	171.4	-	-	109.9
C-16	19.2	19.2	29.9	-	11.9
C-17	14.5	14.6	14.7	14.7	12.7
C-18	28.3	28.3	28.3	28.2	28.9
C-19	16.5	15.4	16.5	16.6	177.7
C-20	107.0	106.9	-	106.9	107.6
CH <sub>3</sub> C=O	21.3	-	21.2	21.2	-
CH <sub>2</sub> C=O	171.0	-	170.7	170.6	-
CH <sub>3</sub> -O-	-	-	-	-	51.1

a, b, c: Zuordnung möglicherweise zu vertauschen

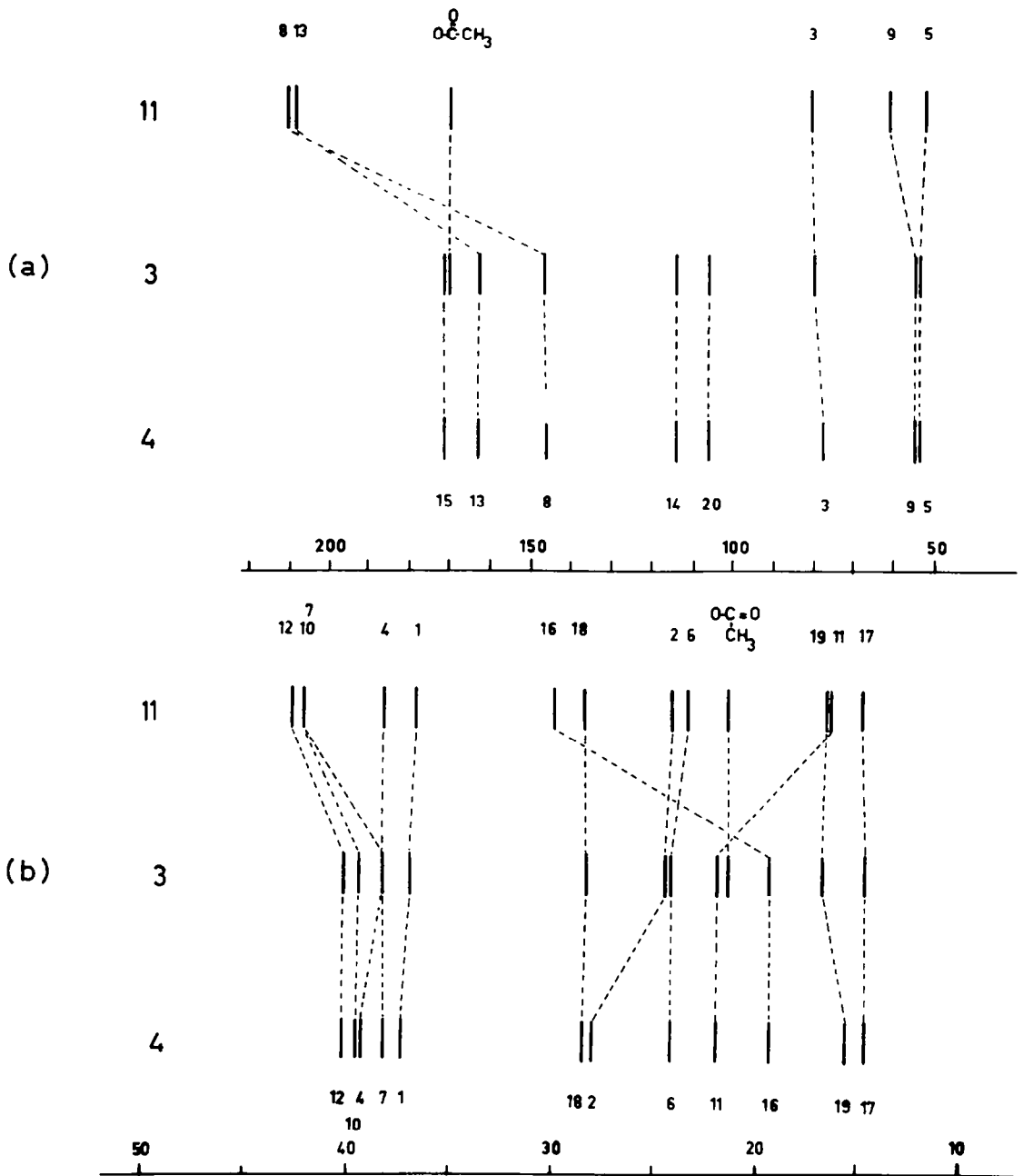
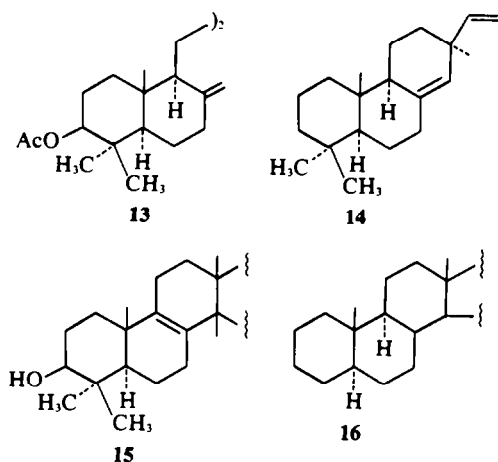


Abb. 1. Schematische  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und Korrelation der chemischen Verschiebungen der Diterpensäure 3, des Hydrolyseprodukts 4 und des Ozonolyseprodukts 11 ( $\delta_{\text{C}}^{\text{TMS}} = 0$  ppm). (a) Bereich 10 bis 50 ppm; (b) Bereich 50 bis 220 ppm.

Im Einklang damit befinden sich auch die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der Methyl-C-Atome C-18 und C-19 des Pimaradiens (14), die in 14 aufgrund der fehlenden sterischen Kompression durch die äquatoriale 3-Acetoxygruppe bei um 5 ppm niedrigerem Feld als in 3 absorbieren,<sup>20</sup> sowie die Daten des Lanosterols (15, Teilstruktur), die für den A-Ring ähnlich wie in 4 sind und die gleichartige A/B-Ringverknüpfung anzeigen.<sup>21</sup> Schliesslich lässt sich die Konfiguration an C-9 sowie die der Doppelbindung<sup>11</sup> an den  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der Methylgruppen C-17 bzw. C-16 ablesen: da C-17 in 3 mit  $\delta_{\text{C}} = 14.5$  ppm bei Berücksichtigung des entschirmenden  $\delta$ -Effekts<sup>22</sup> der 19-Methylgruppe bei ähnlich hohem Feld wie im Cholestan (16) absorbiert

( $\delta_{\text{C}} = 12.3$  ppm),<sup>23</sup> folgt daraus, ebenso wie aus dem Vergleich mit  $\alpha$ -Onocerindiacetat (13), die äquatoriale Anordnung der Seitenkette, während sich die E-Konfiguration aus der starken Abschirmung von C-16 infolge der sterischen Wechselwirkung mit der cis-ständigen Carboxylgruppe ergibt (vgl. 12).

Die Änderungen der chemischen Verschiebungen beim Übergang von 3 nach 11 (vgl. Abb. 1) entsprechen in ihrer Richtung der Erwartung, mit der Ausnahme von C-10, für welches anstelle einer Hochfeldverschiebung eine Verschiebung von 2.8 ppm zu tieferem Feld beobachtet wird. Die Hochfeldverschiebung des Signals von C-11 fällt deswegen so hoch aus, weil der  $\gamma$ -Effekt zweifach wirksam ist, während die Tieffeldverschiebung von C-16



durch den Wegfall der sterischen Kompression durch die *cis*-ständige Carboxylgruppe verstärkt wird (s.o.).

Betrachtet man andererseits den Substituenteneinfluss der  $3\beta$ -Hydroxy-Gruppe, den man für den A-Ring von **4** durch den Vergleich mit Pimaradien (**14**)<sup>20</sup> erhält (Tabelle 2), oder auch die Verschiebungsdifferenzen bei Hydrolyse (Übergang von **3** nach **4**, vgl. Abb. 1 sowie Tabelle 3), so

Tabelle 2. Substituenteneinfluss der  $3\beta$ -Hydroxygruppe

	$\delta_C^{ROH} - \epsilon_C^{RH}$ [ppm]
	a                      b
C-1	-1.6                      -2.6
C-2	+9.4                      +8.5
C-3	+44.3                      +36.4
C-4	+9.2                      +5.7
C-5	-2.1                      -0.5

a: ROH =  $3\beta$ -Cholestanol,  
RH = Cholestan <sup>23</sup>

b: ROH = **4**, RH = Pimaradien (**14**) <sup>20</sup>

Tabelle 3. Chemische Verschiebungsänderung bei Acetylierung

	$\delta_C^{ROAc} - \epsilon_C^{ROH}$ [ppm]	
	a                      b	
C-1	+2.9                      C-3                      +1.9	
C-2	-3.1                      C-2                      -3.6	
		C-4                      -1.1
		C-1                      -0.3
C-3	+0.2                      C-18                      0.0	
		C-19                      -1.1

a: ROAc = 1-Acetyl-4-*t*-butylcyclohexanol,  
ROH = 4-*t*-Butylcyclohexanol <sup>24</sup>

b: ROAc = **3**, ROH = **4**

ergeben sich für C-4, offenbar weil es hoch substituiert ist, jeweils merklich kleinere Effekte als für C-2, dessen Verschiebungsdifferenzen der Erwartung entsprechen, wie die Vergleiche in Tabelle 2 bzw. 3 zeigen.

Das <sup>13</sup>C-Spektrum des Communsäuremethylesters wurde mit den gleichen Methoden analysiert; die Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Nach Abschluss unserer Untersuchung wurde das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Copalsäure mitgeteilt,<sup>25</sup> die sich von **3** durch das Fehlen der  $3\beta$ -Hydroxygruppe unterscheidet; wie der Vergleich der Daten zeigt, ist die von den Autoren getroffene Zuordnung unter Berücksichtigung des Substituenteneinflusses einer äquatorialen Hydroxylgruppe in 3-Stellung (vgl. Tabelle 2) mit der hier gegebenen in Einklang.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die IR-Spektren (in KBr) wurden mit dem Spektrometer IR-8 der Firma Beckman erhalten, und zur Aufnahme der Massenspektren dienten die Spektrometer 731, 711 und CH 4 der Firma Varian-MAT.

Die <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit einem Varian XL-100-15 Spektrometer in CDCl<sub>3</sub> bei 100 bzw. 25.2 MHz mit der Puls-Fourier-Transform-Technik (8k Datenpunkte) aufgenommen und die chemischen Verschiebungen  $\delta_H$  bzw.  $\delta_C$  in ppm relativ zu TMS als innerem Standard bestimmt. Für die H-H-Kopplungsaufspaltungen wurden die üblichen Abkürzungen verwendet (s, d, t usw.); s(bd) bedeutet verbreitertes Singulett ohne Feinstruktur. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

#### Communsäuremethylester (1)

500 g lufttrockenes und gemahlenes Herbstlaub von *Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng aus dem Exotischen Garten Stuttgart-Hohenheim wurde mit Petroläther (Sdp. 30–40°C) 40 h extrahiert. Der auf 200 ml eingeeengte Extrakt wurde mit 100 ml 30-proz. Kalilauge behandelt und zur Entfernung der neutralen Bestandteile nach Verdünnen mit Methanol mehrmals mit Petroläther (Sdp. 90–110°C) ausgeschüttelt, die methanolische Phase mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, ausgeäthert und sogleich mit Diazomethan methyliert. Nach Abdampfen des Äthers erhielt man 10 g eines braunen Öls, das an 1.4 kg Kieselgel (Merck, 0.2–0.5 mm) mit Benzol/Chloroform (9:1) chromatographiert wurde. Aus dem bei den ersten Fraktionen angefallenen schwach gelben Öl (7.3 g) kristallisierten 2.5 g (0.5%) **1** in farblosen Blättchen. Schmp.: 106–107°C (Äther). C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> (316.49) Ber. C, 79.70; H, 10.19; Gef. C, 79.96; H, 10.15.  $[\alpha]_D^{25}$  48° (CHCl<sub>3</sub>, c = 2). IR-, NMR- und Massenspektren stimmten mit den in der Literatur angegebenen Daten<sup>17</sup> überein (<sup>13</sup>C-NMR s. Tabelle 1). **1** wurde zusätzlich durch das Maleinsäureanhydrid-Addukt vom Schmp. 169–170°C und die beim Ozonabbau erhaltene Ketosäure **2a** vom Schmp. 169–170°C charakterisiert.

#### 12-Oxo-13,14-diazapodocarpin-(8(14))-säure-(16)-methylester (2b)

Zu der Lösung von 250 mg (0.79 mMol) **1** in 10 ml Pyridin gab man unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von zwei h. 1.0 g KMnO<sub>4</sub>. Nach 30 h wurde mit einer Mischung von 10 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 100 g Eis angesäuert, vom Braunstein abgesaugt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Man erhielt nach Abziehen des Äthers 200 mg eines gelben Öls, das mit Diazomethan methyliert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Chloroform/Methanol (25:15:2) gereinigt wurde. Ausbeute: 150 mg farbloses Öl. Zweistündiges Kochen unter Rückfluss mit 2 ml Hydrazinhydrat und 50 ml Äthanol führte nach Abziehen des Lösungsmittels zu 65 mg (0.22 mMol, 28%) **2b**. Farblose, quadratische Blättchen vom Schmp. 199–201°C (Methanol/Äther). C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (292.38) Ber. C, 65.73; H, 8.27; N, 9.58; Gef. C, 65.68; H, 8.04; N, 9.65. m/e (Intensität): 292 (100); 277 (13); 233 (34); 217 (31); 177 (28); 137 (20); 125 (19); 121 (28); 112 (99).

#### Isolierung von 3-Acetoxyabda-8(20),13-dien-15-säure (3)

Aus dem Petrolätherextrakt von 570 g gemahlenden Blättern von *Metasequoia glyptostroboides* erhielt man nach Abziehen des

Petroläthers 22 g braunes Öl, das an 1.4 kg Kieselgel mit Benzol/Petroläther/Essigester/Eisessig (40:20:12:1) chromatographiert wurde. Die zuerst erhaltenen Fraktionen bestanden aus einem komplexen Gemisch verschiedener Fettsäureester. 3 wanderte mit einer auffallend violett-schwarzen Zone und konnte nach Abziehen des Lösungsmittels durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äther/Petroläther rein erhalten werden. Farblose Kristalle vom Schmp. 161–162°C. Ausbeute: 1.72 g (0.3% bez. auf das getrocknete Material).  $[\alpha]_D^{20}$  64.2° (CHCl<sub>3</sub>, c=2). C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (362.51) Ber. C, 72.89; H, 9.45; Gef. C, 73.05; H, 9.46. IR (cm<sup>-1</sup>):

1635 (C=C); 3085, 885 ( $\text{>C=CH}_2$ ); 870 ( $\text{>C=C}^{\text{H}}$ ); 1725 (C=O,

Ester); 1685 (C=O, Carboxyl). <sup>1</sup>H-NMR: 0.72 (s, 10-Me); 0.86 (s, 4-Me); 0.88 (s, 4-Me); 2.06 (s, CH<sub>3</sub>CO); 2.17 (d, J ≈ 1 Hz, 13-Me); 4.5 (H-3); 4.52 (s(bd), H-20); 4.88 (s(bd), H-20); 5.68 (s(bd), H-14). <sup>13</sup>C-NMR s. Tabelle 1. m/e (Intensität): 362 (6); 347 (4); 302 (37); 287 (35); 259 (13); 203 (30); 175 (17); 147 (12); 135 (100).

#### Verseifung von 3 zu 3-Hydroxyabda-8(20),13-dien-15-säure (4)

290 mg (0.8 mMol) 3 wurden in 200 ml methanolischer KOH (0.5%) 15 h gerührt. Nach Ansäuern mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Ausäthern erhielt man 4, das über eine Kieselgelsäule mit Benzol/Petroläther/Essigester/Eisessig (40:20:12:1) gereinigt wurde. 202 mg (0.63 mMol; 79%) farblose, tafelige Kristalle, Schmp.: 157.5–158.5°C (Äther).  $[\alpha]_D^{20}$  40.7° (CHCl<sub>3</sub>, c=2). C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> (320.48) Ber. C, 74.95; H, 10.06; Gef. C, 74.46; H, 9.77.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3370 (OH); 1645 (C=C); 3085, 895 ( $\text{>C=CH}_2$ ); 870

( $\text{>C=C}^{\text{H}}$ ); 1690 (C=O, Carboxyl). <sup>1</sup>H-NMR: 0.70 (s, 10-Me);

0.78 (s, 4-Me); 1.00 (s, 4-Me); 2.18 (d, J ≈ 1 Hz, 13-Me); 3.27 (m, H-3); 4.52 (s(bd), H-20); 4.88 (s(bd), H-20); 5.68 (s(bd), H-13). <sup>13</sup>C-NMR s. Tabelle 1. m/e (Intensität): 320 (5); 305 (10); 302 (17); 287 (15); 203 (19); 175 (12); 135 (100). Na-Salz Schmp.: 270°C unter Zersetzung (Äthanol). IR: 1550 und 1410 cm<sup>-1</sup>. Cyclohexylammonium-Salz Schmp.: 177–180°C unter Zersetzung (Methylisobutylketon).

#### 3-Hydroxyabda-8(20),13-dien-15-säuremethylester (6)

166 mg (0.44 mMol) 3 wurden in ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit einem Überschuss an Diazomethan umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und chromatographischer Reinigung des Rückstands an Kieselgel mit Benzol/Petroläther/Essigester/Eisessig (40:20:12:1) erhielt man 131 mg (0.35 mMol; 76%) 5 (C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>) als farbloses Öl. 5 wurde in der Kälte mit methanolischer KOH verseift. Nach Ansäuern mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ausäthern und chromatographischer Reinigung (Kieselgel; Chloroform/Methanol 100:1) erhielt man 70 mg (0.21 mMol; 60%) 6 (C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>). Schmp.: 39–41°C (Äther/Petroläther). IR (cm<sup>-1</sup>): 3460 (OH); 1645 (C=C); 3085, 885

( $\text{>C=CH}_2$ ); 865 ( $\text{>C=C}^{\text{H}}$ ); 1718 (C=O, Ester). m/e (Intensität):

334 (18); 319 (17); 316 (16); 301 (18); 260 (19); 203 (25); 175 (23); 135 (100). 6 liess sich auch aus 4 durch Methylieren mit Diazomethan und säulenchromatographischer Reinigung (s. oben) in einer Ausbeute von 85% darstellen.

#### Katalytische Hydrierung von 4 zu 7

192 mg (0.60 mMol) 4 wurden in Äthanol an Pd/C hydriert. Verbrauch: 1.12 mMol H<sub>2</sub>. Nach Abrotieren des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Benzol/Chloroform/Äthanol 25:25:5) erhielt man 165.5 mg (0.51 mMol; 85%) 7 (C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>) als farblose, fein verfilzte Nadeln. Schmp.: 166.5–168°C (Äther/Petroläther). IR: 1685 cm<sup>-1</sup> (C=O, Carboxyl). m/e (Intensität): 324 (3); 306 (58); 291 (12); 237 (11); 151 (24); 149 (11); 139 (14); 136 (100).

#### Selendehydrierung von 3

0.5 g 3 wurden mit 1 g Selen im geschlossenen Rohr 6 h auf

350°C erhitzt. Bei der Extraktion des Reaktionsproduktes mit Äther erhielt man ein Öl, das an Aluminiumoxid mit Petroläther (Sdp. 60–90°C) chromatographiert wurde, wobei 1,2,5-Trimethylnaphthalin als hellgelbes Öl anfiel. Pikrat (orangefarbene Nadeln), Schmp.: 134–135°C (Äthanol); 1,3,5-Trinitrobenzol-Addukt (gelbe Nadeln), Schmp.: 154–155°C (Äthanol).

#### Labda-8(20),13-diendiol-(3.15) (8) und Labdandiol-(3.15) (9)

354 mg (1.10 mMol) 4 wurden in ätherischer Lösung mit einem geringen Überschuss an LAH 20 h bei Raumtemp. gerührt. Nicht umgesetztes LAH wurde mit Methanol zerstört, die Lösung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und ausgeäthert. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel; Benzol/Chloroform/Äthanol 25:25:5) erhielt man 190 mg (0.62 mMol; 56%) 8 (C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>). Schmp.: 164–165°C (Äther). IR (cm<sup>-1</sup>): 3300 (breit, OH); 645

(C=C); 3085, 890 ( $\text{>C=CH}_2$ ); 860 ( $\text{>C=C}^{\text{H}}$ ). m/e (Intensität):

306 (10); 291 (23); 288 (17); 273 (29); 255 (13); 187 (10); 175 (14); 135 (100).

150 mg (0.49 mMol) 8 wurden in Äthanol an Pd/C hydriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Chloroform/Äthanol (25:25:5) erhielt man 148 mg (0.48 mMol; 97%) 9 (C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>) als farblose Nadelchen, Schmp.: 138–140°C (Äther). <sup>1</sup>H-NMR: 0.78 (s, 4-Me); 0.84 (s, 10-Me); 0.98 (s, 4-Me); 0.91 (d, 6 Hz, CH<sub>3</sub>CH); 0.89 (d, 8 Hz, CH<sub>3</sub>CH); 3.21 (m, CHOH); 3.70 (t, J = 6.5 Hz, CH<sub>2</sub>OH). m/e (Intensität): 310 (8); 292 (47); 277 (11); 252 (5); 249 (13); 223 (9); 191 (7); 177 (8); 163 (6); 151 (24); 136 (100); 121 (58).

#### CrO<sub>3</sub>-Oxidation von 4 zu 10

160 mg (0.5 mMol) 4 wurden in 20 ml Eisessig mit ca. 100 mg CrO<sub>3</sub> 10 h gerührt. Nach Zugabe von 40 ml H<sub>2</sub>O extrahierte man mit Äther und reinigte das Oxidationsprodukt chromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Petroläther/Essigester/Eisessig (40:20:12:1). Man erhielt 135 mg (0.42 mMol; 85%) 10. Nadeln vom Schmp.: 86–88.5°C (Petroläther). C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> (318.46) Ber. C, 75.43; H, 9.50; Gef. C, 75.49; H, 9.43. m/e (Intensität): 318 (32); 303 (48); 300 (22); 285 (30); 275 (21); 258 (47); 243 (23); 219 (23); 215 (18); 201 (29); 187 (20); 173 (25); 163 (32); 149 (36); 139 (45); 135 (44); 133 (67); 123 (75); 121 (68); 107 (78); 91 (100). 2,4-Dinitrophenylhydrazon Schmp.: 199.5–201°C; Semicarbazon Schmp.: 209–211°C.

#### Ozonolyse von 3

682 ml (1.88 mMol) 3 wurden in abs. Essigester bei -70°C ozonisiert und das erhaltene Ozonid sofort durch katalytische Hydrierung an Pd/C gespalten. Dabei entstandener Formaldehyd wurde mit H<sub>2</sub>O ausgeschüttelt und mit Dimedon als Methylenebisdimethylidihydroresorcin gefällt. 409 mg (1.40 mMol; 74%), Schmp.: 189°C. Die organische Phase chromatographierte man nach Abdestillieren des Essigesters an Kieselgel mit Benzol/Äthanol (100:3) und erhielt 11 in dicktafeligen Kristallen. 541 mg (1.68 mMol; 89%). Schmp.: 90–92°C (Äther/Petroläther). C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> (322.45) Ber. C, 70.77; H, 9.38; Gef. C, 70.94; H, 9.75. <sup>1</sup>H-NMR: 0.78 (s, 10-Me); 0.84 (s, 4-Me); 0.97 (s, 4-Me); 2.07 (s, CH<sub>3</sub>CO); 2.10 (s, CH<sub>3</sub>CO); 4.60 (m, CHOAc). <sup>13</sup>C-NMR s. Tabelle 1. m/e (Intensität): 322 (54); 307 (68); 265 (17); 247 (72); 229 (10); 205 (15); 189 (24); 177 (12); 139 (13); 135 (39); 134 (37); 43 (100).

**Danksagung**—Herrn Prof. Dr. S. Beckmann danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und den Herren Dr. W. Rozdzinski, Universität Stuttgart, und Dr. Rapp, Varian MAT, für die Aufnahme einiger Massenspektren.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>V. P. Arya, C. Enzell, H. Erdtman und T. Kubota, *Acta Chem. Scand.* **15**, 225 (1961); V. P. Arya, H. Erdtman und T. Kubota, *Tetrahedron* **16**, 255 (1961).  
<sup>2</sup>N. Narasimhachari und E. von Rudloff, *Can. J. Chem.* **39**, 2572 (1961).

- <sup>3</sup>V. P. Arya, *J. Sci. Ind. Res.* **21**, 201 (1962).  
<sup>4</sup>C. Tabacik und C. Poisson, *Phytochemistry* **10**, 1639 (1971).  
<sup>5</sup>H. Erdtman, *Pure Appl. Chem.* **6**, 679 (1963).  
<sup>6</sup>A. Ahond, P. Carnero und B. Gastambide, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **348** (1964).  
<sup>7</sup>L. Mangoni und M. Belardini, *Gazz. Chim. Ital.* **94**, 1108 (1964).  
<sup>8</sup>P. W. Atkinson und W. D. Crow, *Tetrahedron* **26**, 1935 (1970).  
<sup>9</sup>L. J. Gough, *Chem. and Ind.* 2059 (1964).  
<sup>10</sup>R. M. Carman und N. Dennis, *Austral. J. Chem.* **17**, 390 (1964).  
<sup>11</sup>B. R. Thomas, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1074 (1966).  
<sup>12</sup>R. M. Carman und R. A. Marty, *Austral. J. Chem.* **19**, 2403 (1966).  
<sup>13</sup>N. M. Joye, Jr., E. M. Roberts, R. V. Lawrence, L. J. Gough, M. D. Soffer und O. Korman, *J. Org. Chem.* **30**, 429 (1965).  
<sup>14</sup>vgl. die Mitteilungen: S. Beckmann, H. Geiger und W. De Groot Pfeleiderer, *Phytochemistry* **10**, 2465 (1971); S. Beckmann und H. Geiger, *Ibid.* **7**, 1667 (1968); S. Beckmann und H. Schühle, *Z. Naturforschung* **23b**, 471 (1968).  
<sup>15</sup>C. R. Enzell und R. Ryhage, *Arkiv Kemi* **23**, 367 (1965).  
<sup>16a</sup>J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York (1972); <sup>b</sup>G. C. Levy und G. L. Nelson, *<sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, New York (1972).  
<sup>17</sup>N. K. Wilson und J. B. Stothers, In *Topics in Stereochemistry*, Vol. 8, Wiley-Interscience, New York (1973).  
<sup>18</sup>I. H. Sadler, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 809 (1973).  
<sup>19</sup>D. H. R. Barton und K. H. Overton, *J. Chem. Soc.* 2639 (1955).  
<sup>20</sup>E. Wenkert und B. L. Buckwalter, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4367 (1972).  
<sup>21</sup>G. Lukaacs, F. Khuong-Huu, C. R. Benett, B. L. Buckwalter und E. Wenkert, *Tetrahedron Letters* 3515 (1972).  
<sup>22</sup>S. H. Grover, J. P. Guthrie, J. B. Stothers und C. T. Tan, *J. Magn. Res.* **10**, 227 (1973).  
<sup>23</sup>S. H. Grover und J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **52**, 870 (1974).  
<sup>24</sup>Th. Clerc, E. Pretsch und S. Sternhell, *<sup>13</sup>C-Kernresonanzspektroskopie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (1973).  
<sup>25</sup>B. L. Buckwalter, I. R. Burfitt, A. A. Nagel, E. Wenkert und F. Näf, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1567 (1975).