

STRUKTUR UND SYNTHESE VON N-(ACETOXY)- JASMONOYLPHENYLALANINMETHYLESTER AUS *PRAXELIS CLEMATIDEA*

FERDINAND BOHLMANN,* PETER WEGNER und JASMIN JAKUPOVIC
Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, West Germany

und

ROBERT M. KING
Smithsonian Institution, Department of Botany, Washington, DC 20560, U.S.A.

(Received in Germany 5 September 1983)

Zusammenfassung—Aus *Praxelis clematidea* wird ein Phenylalanin-Derivat isoliert, dessen Struktur durch spektroskopische Methoden geklärt und durch Synthese sichergestellt wird.

Abstract—From *Praxelis clematidea* a phenylalanine derivative has been isolated, its structure being elucidated by spectroscopic methods and confirmed by synthesis.

Die südamerikanische Gattung *Praxelis* (Fam. Compositae, Tribus Eupatorieae) wird in die Subtribus Praxeliinae eingeordnet.¹ Über die Inhaltsstoffe ist nichts bekannt, während die Nachbargattung *Chromolaena* bereits gut untersucht ist.

Die oberirdischen Teile von *Praxelis clematidea* (Gardn.) K. et R. enthalten neben weit verbreiteten Sesquiterpenen (s. Experimentallen Teil) 5,6,7,4'-Tetramethoxyflavon und 5,7,4'-Trimethoxyflavanon das Phenylalanin-Derivat **18**. Das hochaufgelöste Massenspektrum liefert die Summenformel

$C_{24}H_{31}NO_6$ und starke Fragmente für m/z 221 ($C_{12}H_{15}NO_3$), 180 ($C_{10}H_{14}NO_2$), 162 ($C_{10}H_{10}O_2$) und 120 ($C_8H_{10}N$), deren Bildung sich gut aus der angenommenen Struktur ableiten lässt. Durch McLafferty-Fragmentierung dürfte m/z 221 entstehen, während m/z 180 dem Ammonium-Ion des Phenylalaninesters entspricht, das durch Abspaltung von HCO_2CH_3 m/z 120 liefert. Das 1H -NMR-Spektrum (s. Tabelle 1), insbesondere in Deuterio-benzol bei erhöhter Temperatur, lässt sich durch Spinentkopplung voll interpretieren, obwohl einige

Tabelle 1. 1H -NMR-Daten von **15–18** (400 MHz, $CDCl_3$, TMS als innerer Standard)

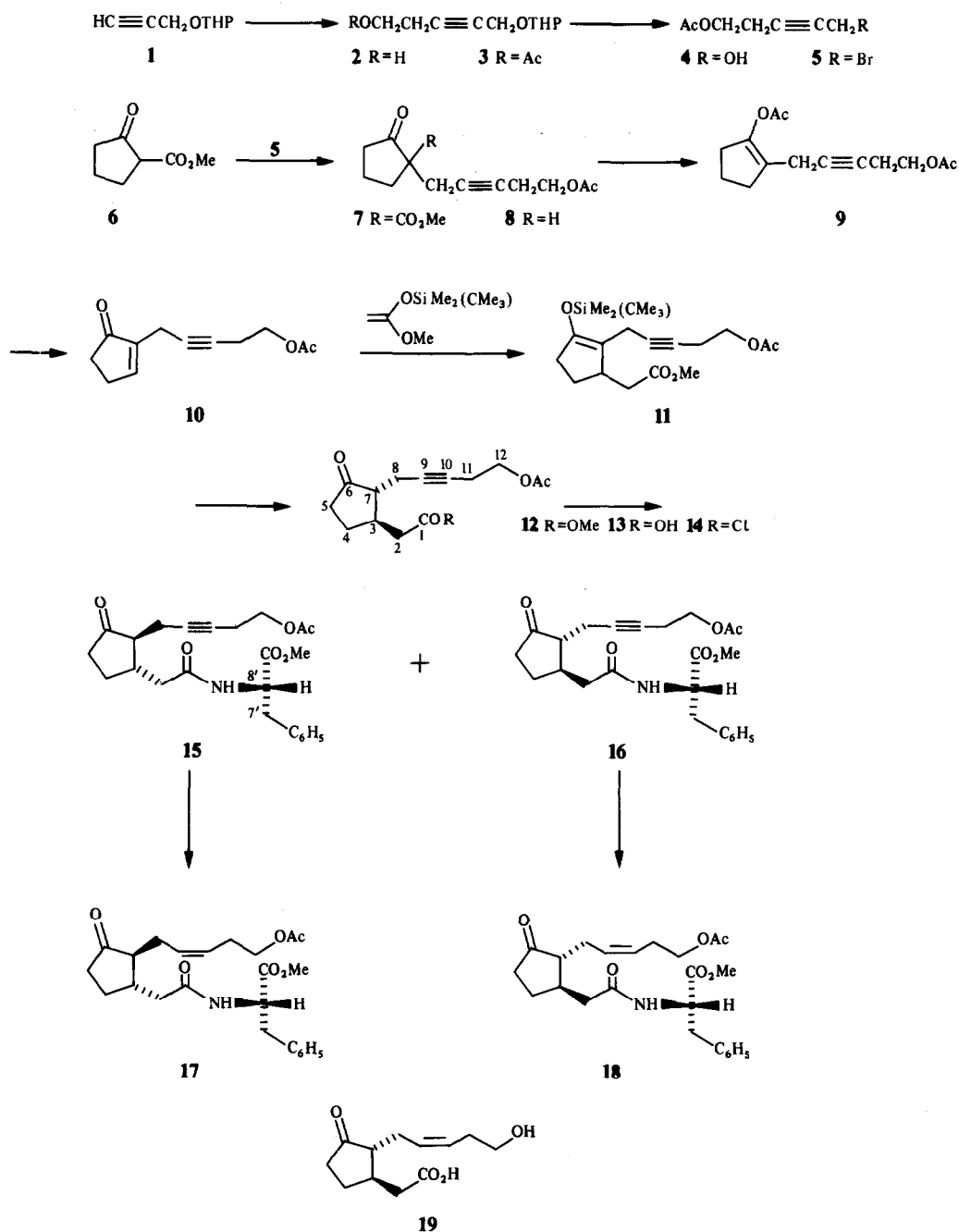
	15	16	17	18	$C_6D_6/CDCl_3$, 9:1,45°
H-2 ₁	2.67 dd	2.67 dd	2.58 dd	2.56 dd	2.11 m
H-2 ₂	2.21 dd	2.21 dd	2.35 m	2.32 dd	1.63 dd
H-3	2.13 m	2.10 m	3.30 m	2.22 dddd	2.08 m
H-4 ₁	1.43 dddd	1.45 dddd	1.42 dddd	1.44 dddd	1.11 dddd
H-4 ₂	2.13 m	2.10 m	2.10 m	2.13 m	1.88 m
H-5 ₁	2.32 dd br	2.33 dd br	2.10 m	2.07 m	2.01 dd br
H-5 ₂	2.10 m	2.10 m			1.74 ddd
H-7	1.81 dt br	1.89 dt br	1.84 dt br	1.87 dt br	1.58 m
H-8	2.44 m	2.45 m	2.35 m	2.35 m	2.32 dt br
H-9	—	—	5.42 m	5.44 m	5.48 dt br
H-10	—	—			5.33 dt br
H-11	2.44 m	2.45 m	2.35 m	2.38 dt br	2.31 dt br
H-12	4.10 t	{ 4.11 dt 4.07 dt }	{ 4.05 dt 4.02 dt }	4.05 t	{ 4.04 dt 4.02 dt }
H-2',6'	7.11 d br	7.12 d br	7.10 d br	7.10 d br	7.03 d br
H-3',5'	7.27 m	7.27 m	7.28 m	7.27 m	7.16 m
H-4'					7.09 m
H-7 ₁	3.20 dd	3.21 dd	3.18 dd	3.18 dd	3.11 dd
H-7 ₂	3.06 dd	3.07 dd	3.07 dd	3.06 dd	2.94 dd
H-8	4.94 dt	4.92 dt	4.91 ddd	4.90 dt	5.01 ddd
OCH ₃	3.75 s	3.75 s	3.74 s	3.74 s	3.35 s
NH	6.09 d br	6.08 d br	6.01 d br	6.02 d br	5.78 d br
OAc	2.04 s	2.05 s	2.02 s	2.04 s	1.77 s

J [Hz]: 2₁,2₂ = 14; 2₁,3₁ = 4; 2₂,3₁ ~ 10; 3₁,4₁ ~ 6; 3₁,4₂ = 10; 3,7 = 10; 4₁,4₂ ~ 12; 4₁,5₁ ~ 1.5; 4₁,5₂ = 9; 4₂,5₁ = 9; 4₂,5₂ = 11; 5₁,5₂ = 19; 7,8 = 6; 8,9 = 7; 9,10 = 10; 10,11 = 11,12 ~ 7; 12,12' = 11; 2',3' = 8; 7₁,7₂ = 14; 7₁,8' = 5.5; 7₂,8' = 6.5.

wenige Signale noch als Multipletts erscheinen. Das Vorliegen eines Phenylalaninmethylester-Derivates folgt aus dem charakteristischen Signalen bei $\delta = 5.01$ ddd, 3.11 dd, 2.94 dd, 5.78 d br und den Aromatensignalen. Auch die relative Stellung der Substituenten am Cyclopentanon-Ring folgt klar aus der sich aus der Spinentkopplung ergebenden Sequenz. Nicht eindeutig ist jedoch die Stereochemie an C-3 und C-7 anzugeben. Da nur eine sehr geringe Substanzmenge verfügbar war, haben wir daher diese Frage durch eine eindeutige Synthese geklärt.

Ausgehend von Cyclopentanon-2-carbonsäuremethylester (**6**) erhält man durch Alkylierung mit 1-Acetoxy-5-brom-pent-3-in (**5**) den Ketoester **7**. Das

Acetat **5** lässt sich durch Umsetzung des Tetrahydropyranylethers **1** mit Ethylenoxid, anschließender Acetylierung, Hydrolyse und Reaktion mit Phosphortribromid in guter Ausbeute darstellen. Durch Erwärmen von **7** in Dimethylsulfoxid mit Natriumcyanid² erhält man in einer Ausbeute von 91.8% das Ketoacetat **8**. Um den Rest in β -Stellung einführen zu können, haben wir **8** in das Enolacetat **9** umgewandelt, das nach Addition von Brom und anschließender Bromwasserstoff-Abspaltung mit Lithiumsalzen in Dimethylformamid das gewünschte α,β -ungesättigte Keton **10** ergibt. Durch 1,4-Addition von 1-Dimethyl-*tert*-butylsilyloxy-1-methoxyethen³ erhält man nach Hydrolyse das Epimerengemisch



von 12, das nach Isomerisierung mit Triethylamin einheitlich das thermodynamisch stabilere *trans*-Isomere 12 liefert. Zur Einführung des Phenylalanin-Restes haben wir 12 verseift und mit Oxalylchlorid in das Chlorid 14 übergeführt. Umsetzung mit L-Phenylalaninmethylester in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin⁴ liefert das Diastereomeren-Gemisch 15 und 16, das durch Chromatographie teilweise aufgetrennt werden kann. Die partielle Hydrierung von 15 bzw. 16 liefert den Naturstoff 18 und das Diastereomere 17. Die ¹H-NMR-Spektren von 17 und 18 unterscheiden sich geringfügig, das Spektrum des Naturstoffs ist identisch mit dem von 18, dessen absolute Konfiguration sich aus den CD-Kurven von 17 und 18 sowie aus den Drehwerten ergibt. Die 18 zugrunde liegende (-)-Jasmonsäure, deren absolute Konfiguration bekannt ist,^{5,6} führt dazu, dass bei 18 nur eine sehr schwache positive Drehung zu beobachten ist, während sie bei 17 stark positiv ist. Entsprechend ist die bei der Verseifung von 18 erhaltene Ketosäure 19 linksdrehend.

Die Isolierung von 18 ist interessant, da derartige Derivate von Jasmonsäuren bisher nicht beobachtet wurden. Aus Mikroorganismen sind lediglich Isoleucin-Derivate von Jasmon- und Dihydrojasmonsäuren isoliert worden.⁷ Da Jasmonsäure offenbar im Pflanzenreich weit verbreitet ist und diese als Pflanzenhormon fungieren soll,⁸ wäre es denkbar, dass derartige Aminosäure-Derivate von Jasmonsäure mit einer O-Funktion an C-12 physiologisch von Bedeutung sind. Das schon lange bekannte 1,12-Lacton der Jasmonsäure⁹ könnte dabei als Vorstufe fungieren.

EXPERIMENTELLER TEIL

¹H-NMR-Spektren: CDCl₃, TMS als innerer Standard, 90 und 400 MHz; IR-Spektren: CCl₄; MS-Spektren: 70 eV, Direkteinlass; Säulenchromatographie (SC) SiO₂, Akt. St. II; Dünnschichtchromatographie (DC) SiO₂, GF 254; C,H,N-Analysen: Perkin-Elmer-C,H,N-Analyser.

Isolierung der Inhaltsstoffe. 100 g lufttrockene, zerleinerte Pflanzenteile (Herbar Nr. RMK 8623, gesammelt in der Provinz Bahia, Brasilien) extrahierte man bei Raumtemp. mit Ether/Petrolether, 1:2, und trennte den erhaltenen Extrakt zunächst grob durch SC mit je 100 ml Laufmittel (1, Petrolether; 2, Ether/Petrolether 1:10; 3, Ether/Petrolether 1:1; 4, Ether; und 5, Ether/Methanol 10:1). Die DC von Fraktion 1 (SiO₂, AgNO₃ imprägniert, Petrolether) gab 70 mg Germacren D, 30 mg Bicyclogermacren, 20 mg α -Humulen und 20 mg Squalen. Die DC von Fraktion 2 (Ether/Petrolether, 1:10) lieferte 2 mg Caryophyllen-1,10-epoxid und 1 mg α -Humulen-1,10-epoxid. Die DC von Fraktion 3 (Ether/Petrolether, 1:3) gab 5 mg 4 α -Hydroxygermacra-1(10), 5-dien und 7 mg Spathulenol, während die DC der vereinigten Fraktionen 4 und 5 (Ether) 3 mg 5,6,7,4'-Tetramethoxyflavon, 3 mg 5,7,4'-Trimethoxyflavanon und 4 mg 18 lieferte. Bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der 400 MHz - ¹H-NMR-Spektren mit denen von authentischem Material.

N - (12 - (Acetoxy)jasmonoyl-phenylalaninmethylester (18). Farbloses Öl, IR: 3420, 1675 (Amid), 1750 (OAc), 1730 cm⁻¹ (CO₂R); MS: *m/z* (rel. Int., %) = 429.215 (31) [M⁺, ber. für C₂₄H₃₁NO₆], 267 (6) [M - C₆H₅CH=CHCO₂Me, McLafferty], 221 (42) [C₁₂H₁₅NO₃, McLafferty], 209 (12) [C₁₂H₁₇O₃], 191 (11) [C₁₂H₁₅O₃], 180 (49) [C₁₀H₁₄NO₂], 162 (100) [C₁₀H₁₀O₂], 149 (17) [C₁₀H₁₃O], 130 (27) [C₈H₉NO₃], 120 (65) [C₇H₁₀N], -[α]_D²² = +5.75 (CHCl₃, c = 0.17); CD (H₂CCN): $\Delta\epsilon_{303}$ = -1.65; $\Delta\epsilon_{294}$ = -1.64.

5-Brompent-3-in-1-olacetat (5). 120 g (0.86 mol) 1-(Tetrahydropyran-2-yloxy)prop-3-in (1) überführte man in 1500 ml flüss. Ammoniak in die Lithium-Verbindung und setzte bei -78°C mit 75.7 g (1.72 mol) Ethylenoxid um. Nach 2 Tagen Rühren bei -78°C wurde eingedampft, mit Wasser versetzt und ausgeethert. Man erhielt nach Destillation (Sdp._{0.1 Torr} 113°) 128.6 g 2 (81.3%). 92 g (0.5 mol) 2 in 100 ml Ac₂O versetzte man mit 0.5 g 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) und 40 ml Pyridin und erwärmte 2 h auf 70°. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man nach Eindampfen i. Vak. 105.4 g 3 (93.3%) als farbloses Öl, das ohne weitere Reinigung in 800 ml Methanol 1 h bei 45°C mit 12 g Amberlyst 15 (H⁺ Form) erwärmt wurde. Nach Filtration und Eindampfen i. Vak. erhielt man nach Destillation (Sdp._{0.15 Torr} 98–104°) 64.1 g 4 (96%).

Zu 50 g 4 (0.35 mol) in 200 ml absol. Ether tropfte man unter Rühren bei 0°C 35.2 g (0.13 mol) Phosphortribromid. Anschliessend goss man auf Eis, wusch die Etherphase neutral und destillierte den Eindampfrückstand i. Vak. (Sdp._{0.1 Torr} 90°), Ausb. 65.8 g 5 (91.7%), farbloses Öl.—IR: 1745, 1260 cm⁻¹ (OAc); MS: *m/z* (rel. Int., %) = 207 (5) und 205 (5) [M]⁺, 125 (100) [M-Br], 65 (3) [125-AcOH]; ¹H-NMR: 2.02 s (OAc), 4.16 t (H-1, J = 7 Hz), 2.56 tt (H-2, J = 7, 2.5 Hz), 3.88 t (H-5, J = 2.5 Hz).—C₇H₉O₂Br (205.05) Ber. C, 41.00; H, 4.42; Gef. C, 41.02; H, 4.44%.

2 - (5 - Acetoxypent - 2 - in - 1 - yl) - 2 - carboxymethoxycyclopentanon (7). 35.5 g (0.25 mol) Cyclopentanon-2-carbonsäuremethylester (6) in 700 ml absol. Aceton erwärmte man 20 h mit 64 g K₂CO₃ und 47.2 g 5 (0.23 mol). Nach Abfiltrieren und Eindampfen i. Vak. erhielt man nach Destillation (Sdp._{0.06 Torr} 145°) 55.4 g 7 (90.6%), farbloses Öl.—IR: 1750, 1230 (OAc), 1730 cm⁻¹ (C=O); MS: *m/z* (rel. Int., %) (CI, Isobutan) = 267 (100) [M + 1], 207 (21) [267-AcOH]; ¹H-NMR: 1.95 s (OAc), 3.98 t (H-5', J = 7 Hz), 2.56 t (H-1', J = 2.5 Hz), 3.60 s (OCH₃).—C₁₄H₁₈O₅ (266.3) Ber. C, 63.15; H, 6.81; Gef. C, 63.30; H, 6.85%.

2 - (5 - Acetoxypent - 2 - in - 1 - yl)cyclopentanon (8). 2.66 g 7 (0.01 mol) in 5 ml absol. DMSO erwärmte man 2 h mit 490 mg (0.01 mol) NaCN auf 160°C. Nach dem Abkühlen versetzte man mit Wasser und nahm in Ether auf. Nach Eindampfen und Destillation (Sdp._{0.15 Torr} 125°, Badtemp.) erhielt man 1.91 g (91.8%) 8 als farbloses Öl.—IR: 1735 (OAc, C=O); MS: (CI, Isobutan) *m/z* (rel. Int., %) = 209 (100) [M + 1], 149 (10) [209-AcOH]; ¹H-NMR: 2.04 s (OAc), 4.09 t (H-5', J = 7 Hz).—C₁₂H₁₆O₃ (208.3) Ber. C, 69.21; H, 7.74; Gef. C, 69.00; H, 7.44%.

1 - Acetoxy - 2 - (5 - acetoxypent - 2 - in - 1 - yl)cyclopent - 1 - en (9). 29.1 g 8 (0.14 mol) erwärmte man 8 h in 70 ml Ac₂O und 0.3 g *p*-Toluolsulfonsäure zum Sieden, wobei laufend die gebildete Essigsäure abdestilliert wurde. Nach Eindampfen i. Vak. nahm man in Ether auf und wusch neutral. Farbloses Öl, Sdp._{0.1 Torr} 125°, Ausb. 28.6 g (81.7%).—MS (CI, Isobutan): 251 (33) [M + 1], 209 (81) [251 - Keten], 191 (11) [251 - AcOH], 125 (100) [CH₂C≡CCH₂CH₂OAc]; ¹H-NMR: 2.03 s, 2.12 s (OAc), 4.10 t (J = 7 Hz), 2.86 s br (H-1'), 2.45 m, 2.37 m, 2.30 m, 1.91 m.—C₁₄H₁₈O₄ (250.3) Ber. C, 67.18; H, 7.25; Gef. C, 67.26; H, 6.47%.

2 - (5 - Acetoxypent - 2 - in - 1 - yl)cyclopent - 2 - en - 1 - on (10). Bei 0° tropfte man zu 22.5 g (0.09 mol) 9 und 9.2 g CaCO₃ in 100 ml CHCl₃ unter Rühren 14.7 g (0.092 mol) Brom in 15 ml CCl₄. Nach 30 min schüttelte man mit Natriumthiosulfat-Lösung und dampfte i. Vak. ein. Das so erhaltene Rohprodukt gab man zu einer zum Sieden erwärmten Mischung von 16.3 g LiBr und 15.7 g Li₂CO₃ in 125 ml DMF. Man erwärmte noch weitere 20 min, gab nach Abkühlen in Wasser und nahm in Ether auf. Den Eindampfrückstand reinigte man durch SC (Ether/Petrolether, 1:1) und erhielt 12.05 g 10 (65%), farbloses Öl.—IR: 1730 (OAc), 1695 cm⁻¹ (C=CC=O); MS: *m/z* (rel. Int., %) = 206 (2) [M⁺], 146 (100) [M - AcOH]; ¹H-NMR: 2.06 s (OAc), 4.16 t (H-5', J = 7 Hz), 3.03 dt (H-1', J = 2, 2 Hz), 7.58 tt (H-3, J = 2, 2.5 Hz), 2.61 m, 2.53 m, 2.44 m.—C₁₂H₁₄O₃ (206.2) Ber. C, 69.83; H, 6.84; Gef. C, 69.89; H, 6.85%.

(±) 12 - Acetoxy - 9,10 - dehydrojasmonsäuremethylester (12). Zu 700 mg (3.4 mmol) 10 in 3 ml Acetonitril gab man 660 mg (3.5 mmol) 1 - (Dimethyl - tert - butylsilyloxy) - 1 - methoxyethen¹⁰ und erwärmte 5 h auf 55°, wobei nach 2 h ca. alle 30 min jeweils ca. 50 mg weiteres Ketenacetal zugesetzt wurde, bis nach DC-Kontrolle 10 vollständig umgesetzt war. Das nach Eindampfen *i. Vak.* erhaltene Rohprodukt 11 [MS: (CI, Isobutan) m/z = 395 (41) [M + 1], 281 (24) [395 - SiR₃], 125 (78) [⁺CH₂C≡CCH₂CH₂OAc], 73 (100)] rührte man bei Raumtemp. 24 h mit Essigsäure-Wasser-THF (3:1:1). Nach Eindampfen *i. Vak.* erwärmte man 5 h im Rohr mit 0.1 ml Triethylamin auf 130°. Nach Destillation (Sdp._{0.05 Torr} 125°) erhielt man 750 mg 12 (78.8%), farbloses Öl.—IR: 1740 cm⁻¹ (CO₂R, C=O); ¹H-NMR: 2.02 s (OAc), 2.78 dd (H-2), 2.36 dd (H-2'), 2.25 m (H-3), 1.48 dddd (H-4), 1.90 dt br (H-7), 2.55–2.30 m (H-4', H-5, H-5', H-8, H-11), 4.05 t (H-12) (J [Hz]: s. 18); MS: (CI, Isobutan) m/z (rel. Int., %) = 281 (100) [M + 1], 221 (6) [281 - AcOH].—C₁₅H₂₀O₅ (280.3) Ber. C, 64.27; H, 7.13; Gef. C, 64.09; H, 6.79%.

(±) - 12 - Acetoxy - 9,10 - dehydrojasmonsäure (13). 560 mg 12 (2 mmol) erwärmte man 5 min mit 5 ml 5proz. NaOH. Nach Ausethern wurde angesäuert und die Säure in Ether/CHCl₃ aufgenommen. Den Eindampfdruckstand erwärmte man 2 h mit 2 ml Ac₂O unter Zusatz von 100 mg DMAP auf 70°. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 491 mg 13 (92.3%) farbloses Öl.—IR: 1735 cm⁻¹ (OAc, CO₂H, C=O); ¹H-NMR: 2.05 s (OAc), 2.88 dd (H-2), 2.38 dd (H-2'), 2.33 m (H-3), 1.56 dddd (H-4), 1.96 dt (H-7), 4.10 t (H-12).—C₁₄H₁₈O₅ (266.3) Ber. C, 63.15; H, 6.81; Gef. C, 63.06; H, 6.81%.

(+) und (-) N - (12 - Acetoxy - 9,10 - dehydrojasmonoyl) - phenylalaninmethylester (15 und 16). 200 mg (0.75 mmol) 13 in 2 ml Benzol rührte man 1 h bei Raumtemp. mit 0.5 ml Oxalylchlorid. Nach dem Eindampfen *i. Vak.* erwärmte man den Rückstand 15 min mit 180 mg L-Phenylalaninmethylester in 2 ml Benzol unter Zusatz von 92 mg DMAP zum Sieden. Nach Eindampfen *i. Vak.* trennte man den Rückstand durch SC. Mit Ether eluierte man 230 mg 15 und 16 (71%) als farbloses Öl, das partiell durch DC (Alufolie, einmal mit Ether/CHCl₃/MeOH und zweimal mit Ether entwickelt) getrennt wurde, wobei stets die Hauptmenge als Gemisch erhalten wurde. Trennung durch HPLC (RP8, MeOH/H₂O, 3:2) gelingt nicht.

15: Farbloses Öl, ¹H-NMR s. Tabelle 1.

16: Farbloses Öl, ¹H-NMR s. Tabelle 1.—IR: 3440, 1680 (Amid), 1745 cm⁻¹ (OAc, CO₂R, C=O).—C₂₄H₂₉NO₆ (427.5) Ber. C, 67.43; H, 6.84; N, 3.28; Gef. C, 66.89; H, 6.74; N, 3.31%.

(+) und (-) N - (12 - Acetoxyjasmonoyl)phenylalaninmethylester (17 und 18). Je 20 mg (0.05 mmol) 15 bzw. 16 hydrierte man in 5 ml Ether unter Zusatz von 20 mg Lindlar-Katalysator und erhielt jeweils 19 mg (95%) 17 bzw. 18, die durch HPLC (RP 8, MeOH/H₂O, 3:2) gereinigt wurden.

17: Farbloses Öl, IR: 3420, 1675 (Amid), 1750 (OAc), 1730 cm⁻¹ (CO₂R); MS: m/z (rel. Int., %) = 429 (5) [M]⁺, 369 (2) [M - AcOH], 221, (32) (C₁₂H₁₅NO₃), 180 (42) [C₁₀H₁₄NO₂], 162 (100) [C₁₀H₁₆O₂], 91 (97) [C₇H₇].

$$[\alpha]_{25}^{25} = \frac{589}{+63.1} \quad \frac{578}{+64.9} \quad \frac{546}{+73.4} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+146.6}$$

(CHCl₃, c = 0.35). CD (Acetonitril): Δε₃₀₃ = +1.6, Δε₂₉₄ = +1.6.

18: Farbloses Öl, IR- und ¹H-NMR-Spektren identisch mit denen des Naturstoffs. MS: (CI, Isobutan) = 430 (100) [M + 1], 370 (5) [430 - AcOH].

$$[\alpha]_{25}^{25} = \frac{589}{+9.3} \quad \frac{578}{+9.4} \quad \frac{546}{+10.6} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+9.4}$$

(CHCl₃, c = 0.16) CD (Acetonitril): Δε₃₀₃ = -1.64, Δε₂₉₄ = -1.63. C₂₄H₃₁NO₆ (429.5) Ber. C, 67.11; H, 7.27; N, 3.26; Gef. C, 67.00; H, 6.90; N, 3.24%.

2 mg 18 wurden in 1 ml H₂COH mit 0.5 ml 2N KOH 4 h zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Säure 19 war linksdrehend.

LITERATUR

- ¹R. M. King und H. Robinson, *Phytologia* **46**, 446 (1980).
- ²A. P. Krapcho, *Synthesis* **1982**, 805.
- ³Y. Kita, J. Segawa, J. Haruta, H. Yasuda und Y. Tamura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1982**, 1099.
- ⁴G. Höfle und W. Steglich, *Synthesis* **1972**, 619.
- ⁵E. Demole, E. Lederer und D. Mercier, *Helv. Chim. Acta* **45**, 675, 685 (1962).
- ⁶R. K. Hill und A. G. Edwards, *Tetrahedron* **21**, 1501 (1965).
- ⁷B. E. Cross und G. R. B. Webster, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1839.
- ⁸O. Miersch, *Naturstoffsymposium* Budapest 1983.
- ⁹E. Demole, B. Willhalm und M. Stoll, *Helv. Chim. Acta* **47**, 1152 (1964).
- ¹⁰M. W. Rathke und D. F. Sullivan, *Synth. Commun.* **1973**, 67.