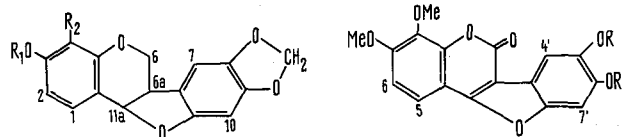


(Nujol), UV $\lambda_{\text{EtOH}}^{\text{max}}$ nm (log ϵ): 271 (4.08), 321 (4.32), 356 (3.87). Found: C, 66.09; H, 4.30. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$ requires: C, 66.25; H, 4.32%. The dehydro compound IX was hydrogenated in acetic acid with 10% Pd-C as catalyst



I $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{OMe}$

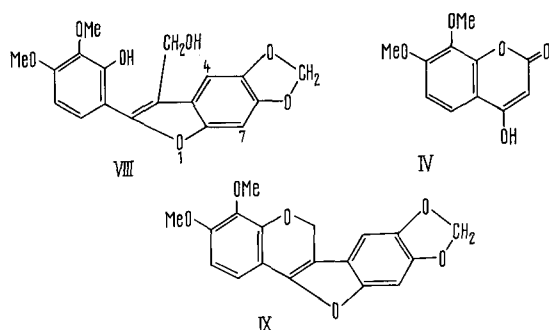
II $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{H}$

III $R_1 = R_2 = \text{H}$

V $R = \text{H}$

VI $R = \text{Ac}$

VII $R = \text{R} = \text{CH}_2$



to a compound (($\pm$)-I, m.p. 226–227°, IR 1617, 1505 cm^{-1} (phenyl) (in CHCl_3), UV $\lambda_{\text{EtOH}}^{\text{max}}$ nm (log ϵ): 311 (3.90). Found: C, 65.65; H, 4.99. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$ requires: C, 65.85; H, 4.91% (lit.¹, (–)-I, m.p. 245–247°, IR 1615, 1505 cm^{-1} , UV λ_{max} nm (log ϵ): 310 (3.97)), whose IR and UV spectra were superimposable with those of the natural (–)-I. The NMR-spectrum of ($\pm$)-I exhibits a multiplet at $\delta = 5.5$ –5.7 (1H) due to the C_{11a} proton and a complex multiplet at 3.2–4.5 (3H) due to the C_6 protons and C_{6a} proton. These data is quite analogous to those of pterocarpan which were early reported⁸.

Zusammenfassung. Die Synthese von ($\pm$)-4-Methoxypterocarpin aus 7,8-Dimethoxy-4-oxy-cumarin wird beschrieben.

K. FUKUI, M. NAKAYAMA
and K. TSUZUKI

Department of Chemistry,
Faculty of Science, Hiroshima University,
Hiroshima (Japan), 11 November 1968.

⁸ J. B.-S. BREDENBERG and J. N. SHOOLERY, *Tetrahedron Lett.* 9, 285 (1961). – K. G. R. PACHLER and W. G. E. UNDERWOOD, *Tetrahedron* 23, 1817 (1967). – K. FUKUI, M. NAKAYAMA and T. HARANO, *Bull. chem. Soc. Japan* 42, No. 1 (1969).

Über die Isolierung von Pyrenophorol

Aus Kulturlösungen¹ eines Stammes von *Byssoschlamys nivea* Westling (Ascomycetes, Eurotiales) haben wir durch Extraktion mit Essigester und Chromatographie an Kieselgel 2 kristalline Substanzen A und B mit einer Ausbeute von 75 mg bzw. 10 mg/l isoliert.

Die Substanz A der Summenformel $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$, Smp. 110–112°, konnte durch direkten Vergleich mit einer authentischen Probe von Patulin (I)² identifiziert werden.

Verbindung B ist eine farblose, optisch aktive ($[\alpha]_D^{20} = -3^\circ$, $c = 1.0$ in Aceton) Neutralsubstanz mit dem Schmelzpunkt 135° (Kristallisation aus Essigester/Hexan). Die mikroanalytischen Daten (C: 61,3, H: 7,9, O: 30,2%) stimmen mit einer Summenformel $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3)_n$ überein. Die thermoelektrische Molekulargewichtsbestimmung ergab ein Molekulargewicht von 322, dagegen fanden wir die höchste Spitze im Massenspektrum bei 156 m/e. Im NMR-Spektrum stimmt das Integral auf 12 Protonen. Bei der Acetylierung von B (Pyridin/Essigsäure-anhydrid/20°) wird ein Acetat vom Smp. 115° und $[\alpha]_D^{20} = +34,5^\circ$ ($c = 0,4$ in CHCl_3) erhalten. Aufgrund der mikroanalytischen Daten (C: 60,8, H: 7,2, O: 32,5%) und der Molekulargewichtsbestimmungen (thermoelektrisch: 396, Massenspektroskopie: $M^+ = 396$) kommt diesem die Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8$ zu. Da das Integral des NMR-Spektrums nur 14 Protonen ergab, muss man annehmen, dass das Molekül aus 2 identischen Teilen zusammengesetzt ist. Demgemäss kann für Substanz B die Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$ angenommen werden. Folgende Strukturmerkmale sind im NMR-Spektrum (CDCl_3 , 60 MHz)

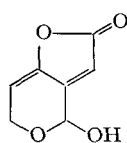
zu erkennen: sekundäre Methylgruppe ($\delta = 1,2$ ppm, Duplett, $J = 6,5$ Hz), sekundäre Alkoholfunktion ($\delta = 2,4$ ppm, mit D_2O austauschbar) mit dazugehörigem Methinproton ($\delta = 4,2$ ppm, Multiplett), α, β -ungesättigter-trans-Carbonsäure-ester ($\delta = 5,9$ ppm, Duplett, $J = 15,5$ Hz und $\delta = 6,9$ ppm, Duplett eines Dupletts, $J = 5,5$ Hz). Ein breites Signal bei $\delta = 1,7$ ppm dürfte 4 Methylenprotonen zuzuordnen sein. Das Acetat zeigt erwartungsgemäss Signale bei $\delta = 2,08$ ppm für eine Acetylgruppe und $\delta = 5$ ppm für das dazugehörige Methinproton. Das IR-Absorptionsspektrum von B in CH_2Cl_2 zeigt Banden bei 3500, 1720–1710 und 1645 cm^{-1} , das Acetat Banden bei 1740 und 1715 cm^{-1} . Das UV-Spektrum (Äthanol) von B zeigt Endabsorption mit einer Schulter bei 255 nm (log $\epsilon = 2,4$). Bei der Mikrohydrierung (5% Pd/C in Dioxan) wurde eine Aufnahme von 2,1 Mol Wasserstoff beobachtet (berechnet auf $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$), und die C=O-Bande des Produktes war nach 1725 cm^{-1} verschoben. Die Oxidation mit JONES-Reagens³ ergab in quantitativer Ausbeute ein Produkt,

¹ Die Fermentationsansätze und die Resultate der mikrobiologischen Untersuchungen verdanken wir Dres. E. HÄRRI und CH. STOLL.

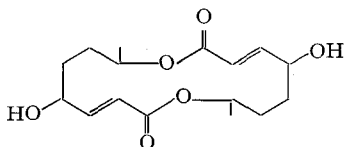
² T. KORZYBSKI, Z. KOWSZYK-GINDIFER, W. KURYLOVICZ, in *Antibiotics* (Pergamon Press, London 1967), p. 1223.

³ R. G. CURTIS, J. HEILBRON, E. R. H. JONES und G. F. WOODS, *J. chem. Soc.* 457 (1953).

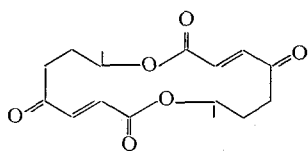
$C_{18}H_{20}O_6$, das mit authentischem Pyrenophorin (III)⁴, einem Metaboliten von *Pyrenophora avenae*⁵ und *Stemphylium radicinum*⁶ identifiziert werden konnte⁷. Diese Daten und Reaktionen lassen für Substanz B, die wir Pyrenophorol nennen wollen, die Strukturformel II ableiten.



I (=A)



II (=B, Pyrenophorol)



III (=Pyrenophorin)

Pyrenophorol (II) zeigte im Gegensatz zum Pyrenophorin (III) im Agardiffusions-Test keine antifungischen Aktivitäten¹.

Summary. The isolation of patulin I and pyrenophorol II from submerse cultures of *Byssoschlamys nivea* Westling is described.

Z. KIS, P. FÜRGER und H. P. SIGG

Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien
der Sandoz AG, 4002 Basel (Schweiz), 6. November 1968.

⁴ S. NOZOE, K. HIRAI, K. TSUDA, K. ISHIBASHI, M. SHIRASAKA und J. F. GROVE, *Tetrahedron Lett.* 4675 (1965).

⁵ K. ISHIBASHI, *J. agric. Chem. Soc. Japan* 35, 257 (1961); 36, 645, 649 (1962).

⁶ J. F. GROVE, *J. chem. Soc.* 3234 (1964); D. C. ALDRIDGE und J. F. GROVE, *J. chem. Soc.* 3239 (1964).

⁷ Wir sind Prof. S. NOZOE, Dr. K. ISHIBASHI und Dr. J. F. GROVE für die Überlassung von Proben und Spektren von Pyrenophorin zu tiefstem Dank verpflichtet.

The Structure of Prosapogenin from Quillaja Saponin

The bark of *Quillaja saponaria* Mol. contains a saponin which has been studied for a long time¹.

When submitted to hydrolysis with 1.5N sulfuric acid at 110°, the saponin yielded a product^{2,3} which was further studied by WINDAUS et al.⁴ It was named prosapogenin, and was found to be a dibasic acid which contained the original aglycon condensed with an hexuronic acid, and assigned the formula $C_{35}H_{56}O_{12}$. Under other hydrolytic conditions, WINDAUS could isolate the free aglycon which was afterwards named quillaic acid by ELLIOTT et al.⁵, who determined the correct formula $C_{30}H_{46}O_5$. In the early work², D-galactose was the only other product identified by hydrolysis.

In the course of a study of the saponin from *Q. saponaria*, the prosapogenin was prepared again by the method of WINDAUS. After several recrystallizations from ethanol 85%, it was obtained as fine needles, m.p. 219–221° dec.; $[\alpha]_D^{20} + 16^\circ$ (CH_3OH); $[\alpha]_D^{17} + 15.3^\circ$ (pyr); $[\alpha]_D^{18} + 18.1^\circ$ (0.05N NaOH) (no mutarotation) (Lit. m.p. 206–207°⁴) which gave analytical values expected for a glucuronoside of quillaic acid. Found: C, 65.31; H, 8.61. $C_{36}H_{54}O_{11}$ requires: C, 65.23; H, 8.21%.

Hydrolysis of the prosapogenin with 90% formic acid (5 h, 100°, sealed tube) gave a crude product which after evaporation of the formic acid was separated into a water-soluble and a water-insoluble fraction. The water solution showed on paper and thin layer chromatography⁶ that it contained glucuronolactone. It was purified through a column of cellulose and the solid residue obtained on evaporation, condensed with *p*-nitroaniline to give crystalline 1-*p*-nitrophenylamino-1-deoxy-D-glucofuranurono- γ -lactone m.p. 133–135° (ethanol 96%); $[\alpha]_D^{20} + 261^\circ$ (pyr); ν_{max} 1770 cm^{-1} (γ -lactone) identical (mixed m.p.; I.R.; t.l.c.), to a sample prepared from authentic D-glucuronolactone⁷.

The isolation of quillaic acid as methyl ester, from the prosapogenin, was carried out by hydrolysis with

0.6N sulfuric acid at 140–145° (sealed tube). The dried crude insoluble aglycon when treated with diazomethane yielded the methyl ester of quillaic acid which was purified by chromatography on alumina and recrystallized from methanol 90%; m.p. 216–220°; $[\alpha]_D^{20} + 38.5^\circ$ (pyr) identical (mixed m.p.; I.R.; t.l.c.) with an authentic sample.

The glucuronic acid is present in the pyranoid form, because on sodium periodate oxidation, 5 moles of the reagent were consumed^{8,9}. That the prosapogenin is a β -glycoside was shown by its hydrolysis by the action of β -glucuronidase¹⁰; the D-glucuronic acid produced was identified by paper chromatography. The β -glycosidic configuration was confirmed by application of KLYNE's rule¹¹. The calculated value $[M]_D^{20} \text{ prosap.} - [M]_D^{20} \text{ aglyc.}$ for the prosapogenin is -171° much nearer to $[M]_D^{20} -115^\circ$, the value of methyl- β -D-glucopyranuronic acid than to the value $[M]_D^{20} + 268^\circ$ of the α -anomer¹². The $[M]_D^{20}$ value for the prosapogenin was calculated from our

¹ F. LE BEUF, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* 31, 652 (1850).

² P. HOFFMANN, *Ber. dt. chem. Ges.* 36, 2722 (1903).

³ J. BRANDL, *Arch. exp. Path. Pharmacol.* 54, 258 (1906).

⁴ A. WINDAUS, F. HAMPE and H. RABE, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 160, 301 (1926).

⁵ D. F. ELLIOTT and G. A. R. KON, *J. chem. Soc.* 1130 (1939).

⁶ YU. S. OVODOV, E. V. EVTUSHENKO, V. E. VASKOVSKY, R. G. OVODOVA and T. F. SOLOV'eva, *J. Chromat.* 26, 111 (1967).

⁷ J. K. HAMILTON, D. R. SPRIETERSBACH and F. SMITH, *J. Am. chem. Soc.* 79, 443 (1957).

⁸ B. LYTHERG and S. TRIPPETT, *J. chem. Soc.* 1983 (1950).

⁹ L. HOUGH, T. J. TAYLOR, G. H. S. THOMAS and B. M. WOODS, *J. chem. Soc.* 1212 (1958).

¹⁰ C. A. MARSH and G. A. LEVY, *Biochem. J.* 63, 9 (1956).

¹¹ W. KLYNE, *Biochem. J.* 47, 41 (1950).

¹² T. E. TIMELL, W. ENTERMAN, F. SPENCER and E. J. SOLTES, *Can. J. Chem.* 43, 2296 (1965).