

- [7] a) *M. D. Sturge*, Solid State Phys. 20, 91 (1967); b) *R. Englmann*, 'The *Jahn-Teller*-Effect in Molecules and Crystals'. (Wiley-Interscience, London, 1972).
- [8] *D. Reinen, C. Friebe & K. P. Reetz*, J. Solid State Chemistry 4, 103 (1972).
- [9] *F. S. Ham*, Phys. Rev. 138, A 1727 (1965).
- [10] *J. H. Ammeter & J. D. Swalen*, J. chem. Physics 57, 678 (1972).
- [11] *J. H. Ammeter & D. C. Schlosnagle*, J. chem. Physics 59, 4784 (1973).
- [12] *J. H. Ammeter & J. M. Brom, jr.*, Chem. Physics Letters 27, 380 (1974).
- [13] *J. H. Ammeter, N. Oswald & R. Bucher*, J. Amer. chem. Soc. 96, 7833 (1974).
- [14] *A. Abragam & B. Bleaney*, 'Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions', Clarendon Press, Oxford, 1970 S. 15.
- [15] *J. H. Ammeter, N. Oswald & R. Bucher*, unveröffentlicht.
- [16] *H. Brintzinger, G. Palmer & R. H. Sands*, J. Amer. chem. Soc. 88, 623 (1966).
- [17] *R. Prins*, Mol. Physics 19, 603 (1970).
- [18] *M. D. Rowe & A. J. McCaffery*, J. chem. Physics 59, 3786 (1973).
- [19] *G. Davidson*, Organometall. chem. Rev. A8, 303 (1972).

79. Welkstoffe und Antibiotika

43. Mitteilung [1]

Fusarinonsäure und die enantiomeren Fusarinolsäuren

von **Gürol Büyük** und **Emil Hardegger**

Laboratorium für organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(14. I. 75)

Zusammenfassung. Aus 2-Carboxy-5-methylpyridin (**1a**) wurde über das 5-Brommethyl-2-methoxycarbonylpyridin (**2**) mit Acetessigester der Kctodicarbonsäureester **3** und daraus die Fusarinonsäure (**8**) hergestellt. Ein anderer Weg führte von **1a** über 5-Dibrommethyl-2-methoxycarbonylpyridin (**5**) zum 5-Formyl-2-methoxycarbonylpyridin (**6**), welches ebenfalls zur Gewinnung der Fusarinonsäure geeignet ist. Die schon früher aus natürlicher Dehydrofusarinonsäure und nun auch aus Fusarinonsäure (**8**) hergestellte *rac.* Fusarinolsäure (**10a**) wurde mit (+)- und (-)-1-Phenyläthylamin erstmals in die optisch reinen Enantiomeren **11** & **12** zerlegt, deren absolute Konfiguration gesichert ist.

Die in der Überschrift genannten Verbindungen wurden zur Prüfung auf anti-hypertensive Wirkung¹⁾ und auf Welkaktivität²⁾ hergestellt.

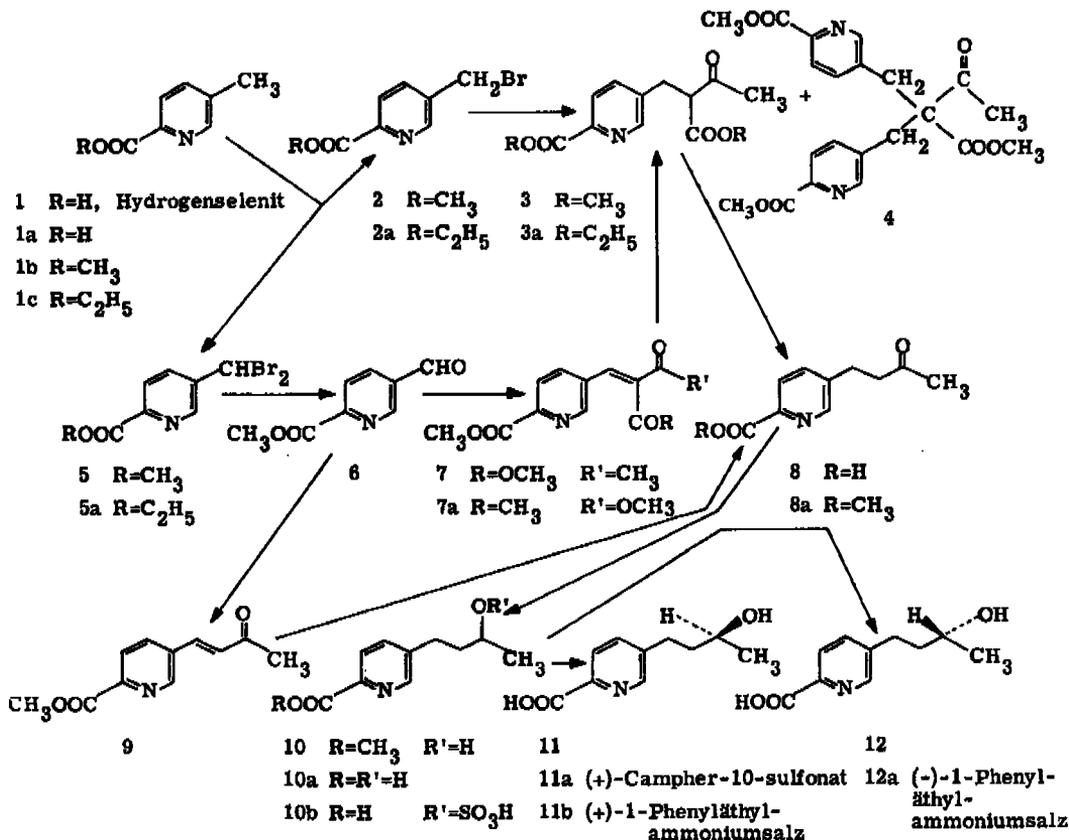
Ausgangsprodukt war, wie schon für die Synthese der Dehydrofusarinonsäure [3] das 2-Carboxy-5-methylpyridin (**1a**), welches aus käuflichem 2,5-Dimethylpyridin durch Oxydation mit Selendioxyd in über 70proz. Ausbeute zugänglich ist. Die Originalvorschrift [4] musste etwas modifiziert werden, da sie ausschliesslich zum krist., noch unbekanntem 2-Carboxy-5-methylpyridinium-hydrogenselenit (**1**) führte, was die Aufarbeitung erschwerte.

Entgegen den Erfahrungen mit 5-Butyl-2-carboxypyridin, welches mit Bromsuccinimid quantitativ zum 5-(α -Brombutyl)-Derivat führte [3], gab 2-Carboxy-5-

1) Hypotensive Wirkung wurde schon mit anderen Fusarinsäure-Derivaten beobachtet [2] (dort auch weitere Literatur).

2) Diese Untersuchungen werden am Institut für spezielle Botanik der ETH, Zürich, durchgeführt.

methylpyridin (**1a**) ebenso wie dessen Methyl- und Äthylester (**1b** & **1c**) stets Gemische von Mono- (**2** & **2a**) und überwiegenden Mengen Dibromid (**5** & **5a**). Um zur Fusarinonsäure (**8**) zu gelangen, wurde das Methyl-ester-monobromid **2** mit Acetessigsäuremethylester zum 2'-Methoxycarbonyl-fusarinonsäuremethylester (**3**) umgesetzt, wobei nur wenig von dem in Wasser leichter löslichen disubstituierten Acetessigester **4** entstand. Saure Verseifung von **3**, verbunden mit Decarboxylierung führte in guter Ausbeute zur Fusarinonsäure (**8**). Die vorstehend beschriebenen Reaktionen der Methyl-ester **1b**, **2** und **3** liessen sich erwartungsgemäss in etwa gleichen Ausbeuten auch mit den Äthylestern **1c**, **2a** und **3a** durchführen.



Das in grösseren Mengen erhaltene, unerwünschte Dibromid **5** liess sich ebenfalls zur Synthese von Fusarinonsäure (**8**) nutzbar machen. Zu diesem Zweck wurde das Dibromid **5** mit wässrigem Silbernitrat zum 5-Formyl-2-methoxycarbonylpyridin (**6**) umgesetzt, in Anlehnung an eine Vorschrift [5] zur Herstellung von 2-Formylchinolin aus 2-Dibrommethylchinolin. Die saure Kondensation des Aldehyds **6** mit Aceton gab 30%, die Umsetzung mit Acetonyl-triphenylphosphoniumchlorid³⁾ 60% Ausbeute an 1',2'-Dehydro-fusarinonsäuremethylester (**9**) und dessen katalytische Hydrierung öligen Fusarinonsäuremethylester (**8a**), welcher mit dem aus

³⁾ Aus Chloraceton und Triphenylphosphin, 14 Std. Rückfluss in Xylol. Aus Alkohol/Äther, Smp. 242-244° (vgl. [6]).

Fusarinonsäure (8) hergestellten Methylester identisch war. Präparativ ergiebiger (95% Ausbeute) ist die Kondensation des Aldehyds 6 mit Acetessigester zu den *cis-trans* isomeren Dehydroestern 7 und 7a, welche einzeln in reiner Form isoliert wurden.

Im ¹H-NMR.-Spektrum erscheint das H am C(1') der Verbindung 7 bei 7,6 ppm, in der Verbindung 7a bei 7,7 ppm, was einen Hinweis auf die Konfiguration von 7 & 7a bedeutete. Zum übereinstimmenden Ergebnis führte das ¹³C-NMR.-Spektrum. Erwartungsgemäss sind die δ -Werte des Carboxyl-C-Atoms der Estergruppe am Pyridinkern (163,9 ppm für 7 und 164,6 ppm für 7a) von der (*cis-trans*)-Konfiguration kaum abhängig. Vergleicht man aber die Signale des Carbonyl-C-Atoms C(3') (201,2 ppm für 7 und 194 ppm für 7a) und die der gleichen Konfiguration entsprechenden Werte des Methoxycarbonyl-C-Atoms am C(2') (166,9 ppm für 7a und 164,9 ppm für 7), so gewinnt die Zuordnung der Strukturen für 7 und 7a an Wahrscheinlichkeit⁴⁾.

Zur Überführung der ungesättigten β -Ketoester 7 & 7a durch katalytische Hydrierung in 2'-Methoxycarbonyl-fusarinonsäuremethylester (3) und weiter in Fusarinonsäure (8) ist nichts besonderes zu bemerken.

Fusarinonsäuremethylester (8a) gab mit Natriumborhydrid quantitativ *rac.* Fusarinolsäuremethylester (10), der sauer verseift zu der bereits auf anderem Wege zugänglichen [7]⁵⁾ *rac.* Fusarinolsäure (10a) führte. S(+)-Fusarinolsäure (11) konnte über das aus *rac.* Fusarinolsäure (10a) gewonnene S(+)-Fusarinolsäure-(+)-campher-10-sulfonat (11a) [7] erstmals in krist., aber optisch offenbar noch nicht völlig reiner Form hergestellt werden. Für die Trennung in die Enantiomeren besser geeignet als die nur in der (+)-Form käufliche Campher-10-sulfonsäure sind die S(–) und R(+)-1-Phenyläthylamine, die beide im Handel erhältlich sind. Wie erwartet, gab *rac.* Fusarinolsäure als schwerer lösliche kristallisierende Produkte S(+)-Fusarinolsäure-R(+)-1-phenyläthylammoniumsalz (11b) und R(–)-Fusarinolsäure-S(–)-1-phenyläthylammoniumsalz (12a), woraus die optisch reinen, kristallinen, enantiomeren Fusarinolsäuren (11 & 12) gewonnen wurden. Die absolute Konfiguration von 11 und 12 ist gesichert [7].

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 3.5980.71) und der Fa. F. Hoffmann-La Roche & Co. AG in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

2-Carboxy-5-methylpyridinium-hydrogenselenit (1). Oxydation von 2,5-Dimethylpyridin mit ScO₂ gab nach [4] als einziges Oxydationsprodukt Dihydrogenselenit 1. Aus Methanol farblose Nadeln, Smp. 127–129°.

C₇H₈NO₂Se (266) Ber. C 31,59 H 5,26 N 30,06% Gef. C 31,62 H 5,30 N 30,07%

2-Carboxy-5-methylpyridin (1a). 107 g (1 mol) 2,5-Dimethylpyridin, 167 g (1,5 mol) ScO₂ und 500 ml Pyridin wurden 24 Std. bei 115° gerührt, nach Abkühlen filtriert und der Filtrückstand mit wenig Pyridin und Wasser gewaschen. Aus den vereinigten dunkelroten Filtraten wurde das Pyridin mit Dampf abgeblasen. Die Pyridin-freie wässrige Lösung (ca. 1 l) wurde mit Aktivkohle

⁴⁾ Wir danken Herrn Dr. E. Pretsch für die Auswertung des ¹³C-NMR.-Spektrums.

⁵⁾ Geringe Änderung der Versuchsbedingungen bei der Hydratisierung der Dehydrofusarinonsäure erlaubte es, neben *rac.* Fusarinolsäure auch das O-Hydrogensulfat der *rac.* Fusarinolsäure (10b) in krist. Form zu isolieren.

über Nacht gekocht, filtriert und das hellrötliche Filtrat bis zum Ausfallen gelblicher Kristalle eingeengt; Ausbeute 97 g (71%). Aus Methanol weisse Nadeln, Smp. 167–168°.

$C_8H_7NO_2$ (137) Ber. C 61,31 H 5,15 N 10,21% Gef. C 61,17 H 5,21 N 10,02%

Methylester 1b. 137 g **1a**, 400 ml Methanol, 110 ml konz. H_2SO_4 , Rückfluss über Nacht, abdampfen des Methanols, Zugabe von 800 ml Eiswasser, mit Na_2CO_3 auf pH 7,5–8,0 einstellen, ausäthern, trocknen und eindampfen gab 140 g (93%) rohes **1b**. Aus Äther 95 g (63%), Smp. 55°; Rf 0,35 (Äther/Essigester 2:1).

$C_8H_9NO_2$ (151) Ber. C 63,56 H 6,00 N 9,27% Gef. C 63,49 H 5,98 N 9,30%

Äthylester 1c. Herstellung analog **1b**. Reinigung durch Kugelrohrdestillation bei 110°/2,5 Torr gab 55% farbloses Öl, Rf. 0,74 (Äther).

$C_9H_{11}NO_2$ (166) Ber. C 65,44 H 6,71 N 8,48% Gef. C 65,15 H 6,69 N 8,58%

5-Dibrommethyl-2-methoxycarbonyl-pyridin (5) und 5-Brommethyl-2-methoxycarbonyl-pyridin (2). 75 g (0,5 mol) Methylester **1b** wurden in 1,2 l CCl_4 gelöst und nach Zugabe von 178 g (1 mol) N-Bromsuccinimid 12,1 g (0,1 mol) Dibenzoylperoxid unter Bestrahlung mit einer 500 W-Lampe 2 Std. zum Sieden erhitzt, filtriert und das Filtrat eingedampft. Der gelblich-rötliche Rückstand wurde in 500 ml 30proz. Bromwasserstoffsäure aufgenommen und die filtrierte Lösung mit Wasser auf 1,5 l verdünnt. Ausgeschiedenes Öl in Äther aufnehmen, trocknen, eindampfen. Aus Methanol 70 g (45%) **5**, weisse Krist., Smp. 115–117°; Rf 0,80 (Äther/Essigester 2:1).

$C_8H_7Br_2NO_2$ (309) Ber. C 31,16 H 2,28 N 4,53% Gef. C 31,10 H 2,36 N 4,61%

Saures Filtrat mit K_2CO_3 neutralisieren, ausgeschiedenes gelbrötliches Öl in Äther aufnehmen, trocknen, eindampfen. Aus Äther 23 g (20%) **2**, Nadeln, Smp. 87–92°; Rf 0,57 (Äther/Essigester 2:1).

$C_8H_8BrNO_2$ (198) Ber. C 41,76 H 3,51 N 6,09% Gef. C 42,08 H 3,61 N 6,30%

Äthylester 5a und 2a. Herstellung analog **5** und **2**. Aus Cyclohexan 41% **5a**, Smp. 92–94°; Rf 0,74 (Äther/Essigester 2:1).

$C_9H_9Br_2NO_2$ (323) Ber. C 33,46 H 2,81 N 4,34% Gef. C 33,50 H 2,90 N 4,36%

Dest. im Kugelrohr bei 110°/0,05 Torr gab 18% **2a** als Öl; Rf 0,63 (Äther/Essigester 2:1).

$C_9H_{10}BrNO_2$ (244) Ber. C 44,28 H 4,13 N 5,74% Gef. C 43,87 H 4,20 N 5,62%

2'-Methoxycarbonyl-fusarinonsäuremethylester (3) und 2-Acetyl-2-methoxycarbonyl-1,3-di-(2-methoxycarbonyl-pyrid-5-yl)-propan (4) aus 2. Unter stetigem Sieden und Rühren wurde zur heissen Natriummethanolat-Lösung aus 10 g Natrium und 200 ml Methanol 500 ml Acetessigester und anschliessend 92 g Bromid **2** in 600 ml Methanol tropfenweise gegeben. Der Ansatz wurde noch 2 Std. gekocht, zur Trockene eingedampft, in Eiswasser aufgenommen und ausgeäthert. Trocknen der ätherischen Phase mit Na_2SO_4 und eindampfen gab bei –20° blaugelbe Kristalle, die mit wenig kaltem Äther gewaschen wurden. Ausbeute 84,5 g (80%); Smp. 42–43°; Rf 0,40 (Äther/Essigester 2:1).

$C_{18}H_{18}NO_8$ (265) Ber. C 58,86 H 5,70 N 5,28% Gef. C 58,89 H 5,86 N 5,22%

Eindampfen der wässrigen Lösung gab aus Benzol 8,0 g **4**, Smp. 141–143°. Rf 0 (Äther/Essigester 2:1).

$C_{21}H_{22}N_2O_7$ (414) Ber. C 60,86 H 5,35 N 6,76% Gef. C 60,92 H 5,28 N 6,68%

3 aus *2'-Methoxycarbonyl-1',2'-dehydofusarinonsäuremethylester (7)*. 1,32 g Dehydroester **7**, bzw. **7** + **7a** gab in 80 ml Methanol mit 200 mg 10proz. Pd/C und H_2 1,3 g (98%) **3**, Rf 0,46 (Essigester).

$C_{18}H_{18}NO_8$ (265) Ber. C 58,86 H 5,70 N 5,28% Gef. C 58,34 H 5,71 N 5,39%

2'-Äthoxycarbonyl-fusarinonsäureäthylester (3a). Herstellung aus 2,44 g **2a** analog **3** aus **2**, Kugelrohrdest. bei 140°/0,05 Torr gab **3a** als gelbliches Öl, Ausbeute 2,0 g (68%), Rf 0,61 (Äther/Essigester 2:1).

$C_{18}H_{18}NO_8$ (293) Ber. C 61,42 H 6,53 N 4,78% Gef. C 61,42 H 6,63 N 4,83%

5-Formyl-2-methoxycarbonylpyridin (6). Im Verlauf einer Std. wurden zur gerührten, siedenden Lösung von 124 g Dibromid **5** 204 g Silbernitrat in 500 ml Wasser getropft. Der Ansatz wurde

noch 1 Std. gekocht, filtriert und nach Zugabe von überschüssiger 2N HCl nochmals filtriert. Das Filtrat wurde mit K_2CO_3 neutralisiert, i. V. vom Methanol befreit und ausgeäthert. Trocknen der ätherischen Phase mit Na_2SO_4 und eindampfen gab 55 g (83%) **6**; aus Aceton Nadeln, Smp. 104–105°, Rf 0,53 (Essigester).

$C_8H_7NO_3$ (165) Ber. C 58,18 H 4,27 N 8,48% Gef. C 58,06 H 4,33 N 8,30%

cis- und trans-2'-Methoxycarbonyl-1',2'-dehydrofusarinonsäuremethylester (7, cis) und (7a, trans). Die Lösung von 1,65 g **6** in 25 ml Acetanhydrid und 1,08 ml Acetessigsäuremethylester wurde tropfenweise mit 1,85 ml Triäthylamin versetzt, 3 Std. gerührt und i. V. zur Trockene eingedampft. Das Präparat (2,5 g, 95%) wurde an Kieselgel mit Chloroform/Aceton 10:1 chromatographiert. *cis-7*, 1,7 g (65%) Rf 0,62 (Essigester); aus Cyclohexan Smp. 80–82°.

$C_{13}H_{13}NO_6$ (263) Ber. C 59,31 H 4,98 N 5,32% Gef. C 59,19 H 5,00 N 5,33%

trans-7a, 0,7 g (27%) Rf 0,51 (Essigester); aus Cyclohexan Smp. 103–107°.

$C_{13}H_{13}NO_5$ (263) Ber. C 59,31 H 4,98 N 5,32% Gef. C 59,30 H 5,05 N 5,33%

Fusarinonsäure (8) aus 3. 90 g Dimethylester **3** wurden in 250 ml Methanol mit 1,2 l 10proz. Perchlorsäure 48 Std. gekocht, nach dem Erkalten mit K_2CO_3 auf pH 4,5–5,0 gebracht und vom Kaliumperchlorat abfiltriert. Der Ansatz wurde zur Trockene eingedampft und in Äthanol mit Kohle entfärbt. Aus Cyclohexan Nadeln, Smp. 129–132°. Rf 0,26 in 2-Butanol/Ameisensäure/Wasser 75:15:10.

$C_{10}H_{11}NO_3$ (193) Ber. C 62,16 H 5,74 N 7,25% Gef. C 62,12 H 5,74 N 7,18%

Fusarinonsäuremethylester (8a). 965 mg Säure **8**, 20 ml Methanol, 3 ml konz. Schwefelsäure 16 Std. kochen, erkalten lassen, auf Eiswasser giessen, mit K_2CO_3 auf pH 7,5 einstellen, Methanol abdampfen, ausäthern. Kp. 135°/0,02 Torr im Kugelrohr, farbloses Öl, Ausbeute 760 mg (72%), Rf 0,30 (Äther/Essigester 2:1).

$C_{11}H_{13}NO_3$ (207) Ber. C 63,75 H 6,32 N 6,76% Gef. C 63,78 H 6,48 N 6,77%

8a aus 1',2'-Dehydrofusarinonsäuremethylester (9). In Methanol mit 10proz. Pd/C und H_2 . Ausbeute 96%, Rf 0,31 (Essigester).

$C_{11}H_{13}NO_3$ (207) Ber. C 63,75 H 6,32 N 6,76% Gef. C 63,70 H 6,38 N 6,65%

1',2'-Dehydrofusarinonsäuremethylester (9). a) 1,65 g **6**, 1 ml Aceton, 20 ml Essigsäure und 2 ml konz. Schwefelsäure wurden 60 Std. gerührt, in Eiswasser gegossen, mit K_2CO_3 auf pH 8–9 gebracht und ausgeäthert. Aus Cyclohexan 620 mg (30%) **9**, Smp. 121–123°, Rf 0,40 (Essigester).

$C_{11}H_{11}NO_3$ (205) Ber. C 64,38 H 5,40 N 6,83% Gef. C 64,27 H 5,41 N 6,73%

b) Einem Gemisch von 1,65 g (0,01 mol) **6** und 3,54 g (0,01 mol) Acetonyl-triphenyl-phosphoniumchlorid in 25 ml Methanol wurde unter Rühren Lithium-methanolat aus 70 mg (0,01 mol) Li und 25 ml Methanol getropft. Der Ansatz wurde noch 2 Std. gerührt, zur Trockene eingedampft, in 200 ml 1N HCl aufgenommen und vom Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Das Filtrat wurde mit K_2CO_3 neutralisiert und ausgeäthert. Aus Cyclohexan 1,47 g (72%) **9**, Smp. 123–124°, Rf wie oben.

$C_{11}H_{11}NO_3$ (205) Ber. C 64,38 H 5,40 N 6,82% Gef. C 64,40 H 5,44 N 6,93%

(±)-*Fusarinolsäuremethylester (10) aus 8a.* 1,05 Kctoester **8a** wurden in 50 ml Methanol nach portionenweiser Zugabe von 0,1 g Natriumborhydrid 30 Min. gerührt, mit Salzsäure (10 ml konz. Salzsäure und 50 ml Wasser) hydrolysiert, mit K_2CO_3 neutralisiert, weitgehend eingengt und ausgeäthert. Ausbeute 1,0 g (100%) **10** als farbloses Öl, Rf 0,2 (Äther/Essigester 2:1).

$C_{11}H_{15}NO_3$ (209) Ber. C 63,10 H 7,23 N 6,69% Gef. C 63,01 H 7,28 N 6,58%

(±)-*Fusarinolsäure (10a).* a) 1,06 g **10** wurden in 10 ml Methanol mit 5 ml 10N H_2SO_4 über Nacht gekocht, mit $Ba(OH)_2$ auf pH 5 gestellt, vom $BaSO_4$ abzentrifugiert und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde an 80 g Whatman Cellulose CF 11 mit 2-Butanol/Ameisensäure/Wasser 75:15:10 chromatographiert. Aus Cyclohexan 0,41 g (45%) **10a**, Smp. 121–123°.

$C_{10}H_{13}NO_3$ (195) Ber. C 61,52 H 6,71 N 7,18% Gef. C 61,28 H 6,68 N 7,01%

b) 5,0 g Dehydrofusarinonsäure wurden bei 3–5° in 50 ml 80proz. Schwefelsäure gelöst, 4 Std. bei 0° gehalten, mit Wasser auf das sechsfache Volumen verdünnt und 2 Std. gekocht. Der Ansatz wurde bei 20° mit $Ba(OH)_2$ auf pH 5,0 gestellt, vom $BaSO_4$ abzentrifugiert und zur Trockene

eingedampft. Das hellbraune Öl wurde an 1,1 kg *Whatman* Cellulose CF 11 mit 2-Butanol/Ameisensäure/Wasser 75:15:10 chromatographiert. Aus Cyclohexan/Aceton 2,8 g (51%) **10a**, Smp. 121–123° Rf 0,53 (2-Butanol/Ameisensäure/Wasser 75:15:10).

$C_{10}H_{18}NO_2$ (195) Ber. C 61,52 H 6,71 N 7,18% Gef. C 61,38 H 6,66 N 7,16%

O-Hydrogensulfat der \pm *Fusarinolsäure* (**10b**). Waschen der vorstehend unter b) erwähnten Säule mit Methanol gab wenig **10b**, Smp. 185–190° (Zers.) Rf 0,18 (2-Butanol/Ameisensäure/Wasser 75:15:10).

$C_{10}H_{18}NO_6S$ (275) Ber. C 43,64 H 4,76 N 5,09% Gef. C 43,48 H 4,96 N 5,19%

(S) (+)-*Fusarinolsäure* (**11**). a) Aus dem (+)-*Campher-10-sulfonat* **11a** [7]. 430 mg **11a** wurden in 10 ml Wasser gelöst, nach Zugabe von 3 ml 2N H_2SO_4 eingedampft und an 60 g *Whatman* Cellulose CF11 mit 2-Butanol/Wasser 5:2 chromatographiert. Ausbeute 190 mg (97%) Öl, das allmählich kristallisierte. Smp. 122–124°, $[\alpha]_D = +4,8^\circ$ ($c = 1,3$, Äthanol).

$C_{10}H_{18}NO_2$ (195) Ber. C 61,52 H 6,71 N 7,18% Gef. C 60,93 H 6,64 N 7,06%

b) Aus (\pm)-*Fusarinolsäure* (**10a**) über das R(+)-1-Phenyläthylammoniumsalz **11b**. 700 mg (\pm)-*Fusarinolsäure* wurden in 10 ml Äthanol mit überschüssigem (+)-1-Phenyläthylamin kurz erwärmt, wobei sich die Lösung rotbraun färbte, und das Gemisch zur Trockene eingedampft. Viermal aus Äthanol/Äther gab 341 (60%) **11b**, weisse Nadeln, Smp. 146–148°; $[\alpha]_D = +12,2^\circ$ ($c = 2$, Äthanol).

$C_{18}H_{24}N_2O_8$ (316) Ber. C 68,33 H 7,65 N 8,85% Gef. C 68,17 H 7,63 N 8,83%

632 mg **11b** wurden in 30 ml Wasser mit 8 ml ges. Bariumhydroxidlösung kurz erwärmt, mit Chloroform und mit Äther ausgeschüttelt, mit 2N H_2SO_4 auf pH 5,0 gestellt, vom Bariumsulfat abzentrifugiert und zur Trockene eingedampft. Chromatographie an *Whatman* Cellulose CF11 mit 2-Butanol/Ameisensäure/Wasser 75:15:10 gab 390 mg (100%) Öl. Aus Cyclohexan/Petroläther, Smp. 123–124°; $[\alpha]_D = +7,5^\circ$ ($c = 1$, Äthanol).

$C_{10}H_{18}NO_3$ (195) Ber. C 61,52 H 6,71 N 7,18% Gef. C 60,91 H 6,79 N 7,12%

R(-)-*Fusarinolsäure* (**12**) über das S(-)-1-Phenyläthylammoniumsalz **12a**. Wie beim R(+)-Salz **11b**. $[\alpha]_D = -10,6^\circ$ ($c = 2,4$, Äthanol).

$C_{18}H_{24}N_2O_8$ (316) Ber. C 68,33 H 7,65 N 8,85% Gef. C 68,17 H 7,56 N 8,78%

R(-)-*Säure* **12** aus **12a**. Wie **11** aus **11b**. $[\alpha]_D = 6,0^\circ$ ($c = 1$, Äthanol).

$C_{10}H_{18}NO_3$ (195) Ber. C 61,52 H 6,71 N 7,18% Gef. C 61,52 H 6,76 N 7,12%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Steiner, Ch. Egli, N. Rigassi, S. E. Helali & E. Hardegger, *Helv.* **57**, 1137 (1974).
- [2] H. Umezawa, T. Takeuchi, K. Miyano, T. Koshigoe & H. Hamano, *J. Antibiot.* **26**, 189 (1973).
- [3] K. Steiner, U. Graf & E. Hardegger, *Helv.* **46**, 690 (1963).
- [4] D. Jerchel, J. Heider & H. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* **613**, 153 (1958).
- [5] D. L. Hammick, *J. chem. Soc.* **1926**, 1303.
- [6] L. Horner & A. Mentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **646**, 65 (1961); F. Ramirez & S. Dershowitz, *J. org. Chemistry* **22**, 41 (1957).
- [7] K. Steiner, U. Graf & E. Hardegger, *Helv.* **54**, 845 (1971).