

- [12] a) M. Kosugi, T. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.* **1978**, 13–14; b) T. Migita, T. Shimizu, Y. Asami, J.-I. Shiobara, Y. Kato, M. Kosugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 1385–1389.
- [13] a) R. Adams, W. Reischneider, M. D. Nair, *Croat. Chem. Acta* **1957**, 29, 277; b) R. Adams, A. Ferretti, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4927–4931.
- [14] G. A. Downing, C. S. Frampton, D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1653–1655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1587–1589.
- [15] a) J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, 1. Aufl., Wiley, New York, **1970**, S. 121; b) K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, London, **1992**, S. 111.
- [16] a) H. Brand, M. Gingras, J.-M. Lehn, J. H. R. Tucker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1303–1307; b) M. Mayor, J.-M. Lehn, K. M. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2468–2471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2370–2372.

Satz an Pigmenten des Polyentyps, die alle im relevanten Spektralbereich absorbieren.<sup>[7]</sup>

Wird ein Chromophor in ein Protein eingebunden, dann kann sich sein UV-Maximum um bis zu 80 nm bathochrom verschieben, wie beim halophilen Purpurbakterium *Ectothiorhodospira halophila* beschrieben wurde.<sup>[8]</sup> Daher könnten die gelben Polyene durchaus als Antennenpigmente in *Physarum* in Frage kommen.

Läßt man eine fünf Tage im Dunkeln gewachsene Kultur des Myxomyceten bei diffusem Raumlicht weiterwachsen,<sup>[9]</sup> während eine Kontrollkultur im Dunkeln verbleibt, so fallen beim Vergleich der HPL-Chromatogramme der beiden Chloroform-Extrakte (Abb. 1) bemerkenswerte Unterschiede auf: Die Intensitäten von Peak 1 ( $t_{\text{ret}} = 34.47$  min) und Peak 2 ( $t_{\text{ret}} = 32.74$  min) nehmen deutlich zu; Licht stimuliert offensichtlich die verstärkte Biosynthese zweier Substanzen. Hier berichten wir über die Isolierung und Strukturaufklärung dieser Substanzen, die wir Polycephalin C **1** und B **2** genannt haben.

## Polycephalin B und C: ungewöhnliche Tetraärsäuren aus Plasmodien des Schleimpilzes *Physarum polycephalum* (Myxomycetes)\*\*

Alexander Nowak und Bert Steffan\*

Im Lebenszyklus des Myxomyceten *Physarum polycephalum* spielt Licht eine wichtige Rolle.<sup>[1]</sup> Junge Plasmodien, die auffällig gelb gefärbt sind, leben im Inneren von abgestorbenen Bäumen und wachsen vom Licht weg. Ältere Plasmodien, deren vegetatives Wachstum abgeschlossen ist, wachsen zum Licht hin und bilden Fruchtkörper. Für dieses Phänomen sind Rezeptoren im UV-A- und im Blaulichtbereich verantwortlich, deren Empfindlichkeiten bei 350 und 460 nm maximal sind.<sup>[1b]</sup>

Trotz intensiver Untersuchungen ist der Photorezeptor für dieses „Blaulicht-Phänomen“ bisher nicht bekannt. Bisher wurde vermutet, daß an der Signalkaskade Pteridine,<sup>[2]</sup> Phenole,<sup>[3]</sup> Peptide, Flavine, Flavone, stickstoffhaltige Polyene<sup>[4]</sup> oder Phytochrome<sup>[5]</sup> beteiligt sind. Da nicht nur die gelben Plasmodien der Wildform von *P. polycephalum*, sondern auch weiße Mutanten photosensitiv reagieren, nahm man an, daß der Chromophor des „Blaulichtrezeptors“ ein Flavin- oder Pterin-Grundgerüst hat und daß die in der Wildform vorkommenden orangegelben Pigmente keine Funktion bei der Signalübertragung ausüben.

Nach unseren Ergebnissen haben sowohl der gelbe Wildtyp-Stamm als auch die weiße Mutante LU 897 × LU 898<sup>[6]</sup> einen sehr ähnlichen und nur quantitativ unterschiedlichen

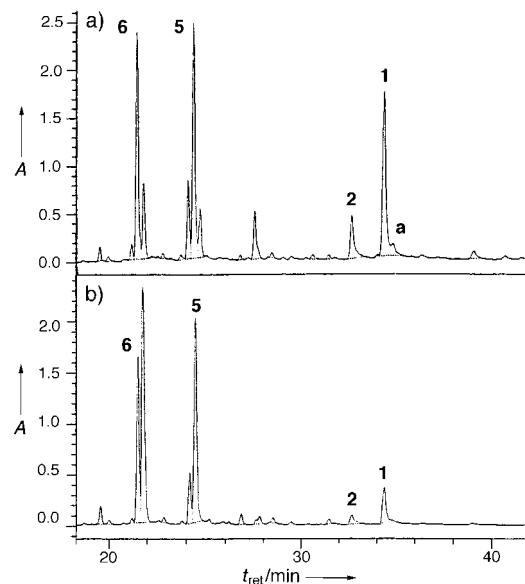


Abb. 1. HPL-Chromatogramme der Chloroform-Extrakte von Kulturen des Myxomyceten *P. polycephalum*: a) Wachstum 5 d im Dunkeln, dann 2 d in normalem Tageslicht; b) Wachstum 7 d im Dunkeln (Kontrolle). HPLC-Bedingungen: Säule: Nucleosil 100–5 C<sub>18</sub> (250 mm × 4 mm), Laufmittel A: Wasser/Acetonitril (9/1), 0.1% TFA, Laufmittel B: Acetonitril, 0.1% TFA, linearer Gradient von A nach B in 45 min, Fließgeschwindigkeit: 1.0 mL min<sup>-1</sup>, Photodiodearray-Detektion im Bereich von  $\lambda = 200$ –800 nm. A = Absorbanz,  $t_{\text{ret}}$  = Retentionszeit, TFA = Trifluoressigsäure.

Da die Verbindungen sehr lichtempfindlich sind, wurden alle Schritte von der Inkubation über die Extraktion bis zur Chromatographie unter Lichtausschluß und Kühlung (4 °C) durchgeführt: Die unter axenischen Bedingungen<sup>[10]</sup> kultivierten Plasmodien werden zunächst mit einem Gemisch aus Aceton, Methanol, Essigsäureethylester und Chloroform (3/2/1/1) vollständig extrahiert. Durch Verteilung zwischen *n*-Hexan und Methanol/Wasser (9/1) werden lipophile Bestandteile entfernt. Dann wird die wässrige Phase eingeeignet, der Rückstand erneut in Wasser gelöst und die Lösung mit Chloroform extrahiert. Der Chloroform-Extrakt wird an

[\*] Dr. B. Steffan, Dr. A. Nowak

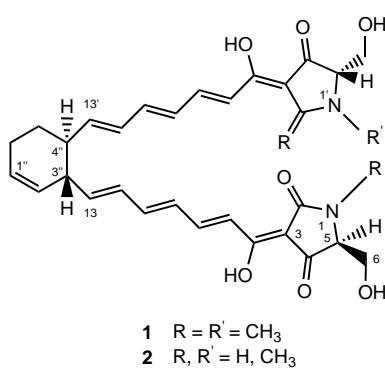
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-80333 München  
Fax: (+49) 89-5902-483  
E-mail: bst@org.chemie.uni-muenchen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 369) unterstützt. Wir danken Dr. W. Spahl für die Aufnahme der Massenspektren.

Sephadex LH-20 mit Methanol chromatographisch gereinigt. Nach Verteilungen zwischen Essigsäureethylester und Citrat/HCl-Puffer (100 mM, pH 3.0) oder wässriger EDTA-Lösung (50 mM, pH 4.75) erhält man Polycephalin C **1** und B **2** jeweils als amorphes orangefarbenes Pulver. Aus 220 g feuchter Biomasse wurden 7.2 mg (0.003 %) **1** und 11.8 mg (0.005 %) **2** rein erhalten.

Dem hochaufgelösten ESI-Massenspektrum nach hat **1** die Summenformel  $C_{32}H_{36}N_2O_8$ . Das UV-Spektrum (Methanol) hat Absorptionsmaxima bei  $\lambda = 253$  und 390 nm. Gibt man verdünnte Salzsäure zu, dann wird die langwellige Absorptionsbande leicht bathochrom (nach  $\lambda = 395$  nm), durch Zugabe verdünnter Natronlauge hypsochrom nach  $\lambda = 360$  nm verschoben. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Tetramäuren.<sup>[11]</sup> Im IR-Spektrum von **1** treten unter anderem Banden auf bei  $\nu = 1686$  (Lactam), 1635 und 1598 (Polyen) und  $2854\text{ cm}^{-1}$  (*N*-Methyl).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** weist zwischen  $\delta = 7.51$  und 5.93 die überlagernden Signalgruppen zweier Trieneinheiten auf. Die Signale eines  $AB_2$ -Systems bei  $\delta = 3.95$  (2  $\text{CH}_2$ ) und 3.73 (2 CH) entsprechen zwei Hydroxyethylidengruppen. Die Protonen des aliphatischen Teils eines Cyclohexenringes ( $\delta = 1.56$ –2.80) koppeln mit denen der beiden Trieneinheiten. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum enthält die Signale für 14 olefinische  $\text{CH}$ -, 4 aliphatische  $\text{CH}$ -, 4 aliphatische  $\text{CH}_2$ -, 2 *N*-Methylgruppen und 8 quartäre Kohlenstoffatome. Auf Basis von HMBC- und HMQC-Experimenten lässt sich beiden Hydroxyethylidengruppen ( $\delta = 59.29, 69.35$ ) jeweils eine *N*-Methyltetramäure zuordnen ( $\delta = 26.96, 101.43, 173.31, 175.10, 194.34$ ), die mit einer der beiden Trienketten verknüpft ist. Diese münden dann vicinal in den Cyclohexenring. Insgesamt ergibt sich für Polycephalin C die Struktur **1**.<sup>[12]</sup>



Zur Klärung der Konfiguration an C-5 der Tetramäureeinheit wurde **1** mit Wasserstoff an Pd/C hydriert. Das Circular dichroismus (CD)-Spektrum der hydrierten Verbindung<sup>[13]</sup> verläuft parallel zu denen der Dekahydrophysarobinsäure und einer synthetisch hergestellten Tetramäure mit 5S-Konfiguration.<sup>[7]</sup> Demnach dürfte **1** an C-5 und C-5' ebenfalls S-konfiguriert sein. Um die Struktur von **1** abzusichern und um die relative Konfiguration an den Positionen 3'' und 4'' zu ermitteln, wurden als Modellverbindungen die isomeren Diole **3** und **4** nach Corey et al.<sup>[14]</sup> durch Diels-Alder-Reaktion von Penta-2,4-dienol mit Acrylsäuremethylester und anschließende Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  hergestellt (Abb. 2). Die Kopplungskonstante der Protonen H-3 und H-4

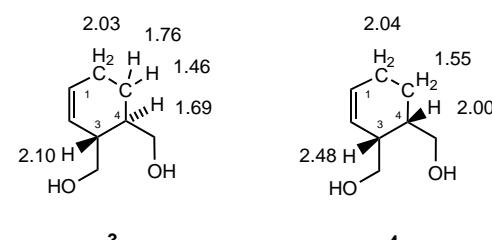
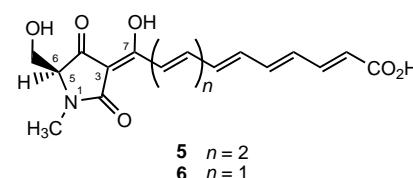


Abb. 2. Strukturen und ausgewählte  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von *trans*- und *cis*-3,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexen **3** bzw. **4**.

beträgt bei der *cis*-Form **4** 5.3 Hz, bei der *trans*-Form **3** hingegen 8.5 Hz, was annähernd dem Wert für die entsprechenden Protonen des Cyclohexenringes von **1** entspricht (8.8 Hz). In der *cis*-Form **4** treten sowohl die Protonen an C-5 als auch die an C-6 als koppelnde Systeme äquivalenter Kerne auf. In der *trans*-Form **3** sind die Protonen an C-6 isochron, die Protonen der Methylengruppe C-5 dagegen nicht; ihre Signale treten bei unterschiedlichem Feld auf ( $\delta = 1.46$  und 1.76). Dies entspricht genau den Verhältnissen in **1**.

Der Peak 2 im HPL-Chromatogramm (Abb. 1, Polycephalin B) entspricht nach den NMR-Spektren und dem LC-APCI-MS ( $m/z$  562,  $C_{31}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_8$ , APCI = CI bei Atmosphärendruck) einem N-demethylierten Polycephalin C. Gemäß HMBC- und HMQC-Experimenten lässt sich der einen Hydroxyethylidengruppe ( $\delta = 59.12, 69.29$ ) eine *N*-Methyltetramäure zuordnen ( $\delta = 26.95, 101.44, 173.48, 174.81, 193.97$ ), wobei die Signale der Protonen des Serin-Restes wie bei **1** zu einem Dublett ( $\delta = 3.96, \text{CH}_2\text{CH}$ ) und einem Triplet aufspalten ( $\delta = 3.76, \text{CH}_2\text{CH}$ ). Die zweite Hydroxyethylidengruppe ( $\delta = 62.11, 64.46$ ) ist mit einer Tetramäure ohne *N*-Substituent verknüpft ( $\delta = 101.44, 173.48, 174.81, 195.80$ ). Die Protonen in Position 6' sind in diesem Fall nicht isochron; ihre Signale erscheinen als Doublets von Doublets, so dass für den Serin-Rest im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum drei Signale bei  $\delta = 3.92, 3.84$  und 3.79 auftreten. Welche der beiden Tetramäureeinheiten *N*-methyliert ist, muss noch bestimmt werden. Unter diesem Vorbehalt hat Polycephalin B die Struktur **2**.<sup>[15]</sup>

Der Peak 5 im HPL-Chromatogramm (Abb. 1) entspricht der von uns früher isolierten Physarorubinsäure A **5**.<sup>[7]</sup> Spektroskopische Untersuchungen ergeben, dass Peak 6 einer Polyen-Tetramäure entspricht, die eine Doppelbindung weniger als **5** enthält. Dieser Verbindung, die folglich den Namen Physarorubinsäure B erhält, kommt also Struktur **6** zu.<sup>[16]</sup> Neben dem früher beschriebenen Physarochrom A<sup>[17]</sup> sind damit nun zwei weitere Polylene isoliert worden, die die



gelbe Farbe der Wildtyp-Plasmodien von *Physarum polycephalum* verursachen. Polycephalin C **1** selbst ist sehr lichtempfindlich. Die Verbindung geht bei gezielter Belichtung spontan in eine weitere über, die dem Nebenpeak a (Abb. 1)

entspricht. Über deren Strukturaufklärung und über die Biosynthese von **1**, die vermutlich die beiden Vorstufen **5** und **6** einschließt, wird in einer ausführlichen Mitteilung berichtet werden.

Eingegangen am 26. September 1997  
veränderte Fassung am 15. Mai 1998 [Z10978]

**Stichwörter:** Naturstoffe • Phytochromie • Polyene • Strukturaufklärung • UV-Vis-Spektroskopie

- [1] a) L. Rakoczy in *The Blue Light Syndrome* (Hrsg.: H. Senger), Springer, Berlin, **1980**, S. 570–583; b) T. Nakagaki, S. Umemura, Y. Kakiuchi, T. Ueda, *Photochem. Photobiol.* **1996**, *64*, 859–862.
- [2] G. Werner-Felmayer, G. Golderer, E. R. Werner, P. Gröbner, H. Wachter, *Biochem. J.* **1994**, *304*, 105–111.
- [3] P. Nair, G. G. Zabka, *Am. J. Bot.* **1966**, *53*, 887–892.
- [4] L. Rakoczy, *Ber. Deutsch. Bot. Ges.* **1973**, *86*, 141–164, zit. Lit.
- [5] C. Starostzik, W. Marwan, *FEBS Lett.* **1995**, *370*, 146–148.
- [6] Für eine Suspensionskultur der weißen Mutante LU 897 × LU 898 danken wir Dr. W. Marwan (Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried).
- [7] A. Nowak, B. Steffan, *Liebigs Ann.* **1997**, 1817–1821.
- [8] a) P. Galland in *Blue Light Responses, Vol. II* (Hrsg.: H. Senger), CRC Press, Boca Raton, FL, **1987**, S. 37–52.; b) R. Kort, H. Vonk, X. Xu, W. D. Hoff, W. Crielaard, K. J. Hellingwerf, *FEBS Lett.* **1996**, *382*, 73–78.
- [9] Eine Suspensionskultur wurde nach 5 d Wachstum im Dunkeln für 2 d einem normalen Tageslichtrhythmus ausgesetzt, während die Kontrollkultur 7 d im Dunkeln inkubiert wurde.
- [10] J. W. Daniel, H. H. Baldwin in *Meth. Cell Physiol., Vol. 1* (Hrsg.: D. M. Prescott), Academic Press, London, **1964**, S. 9–41.
- [11] a) R. J. Cole, R. H. Cox, *Handbook of Toxic Fungal Metabolites*, Academic Press, London, **1981**, S. 688; b) F. A. MacKellar, M. F. Groat, E. C. Olson, R. J. Wnuk, A. R. Branfman, K. L. Rinehart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4943–4945.
- [12] **1:** DC (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Chloroform/Methanol/Wasser (60/40/9)):  $R_f = 0.56$ ; HPLC (Bedingungen siehe Abb. 1):  $t_{\text{ret}} = 34.47$  min; UV ( $c = 4.1427 \mu\text{M}$ , 3 mL Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 253$  (4.15), 390 (4.74), 412 nm sh (4.74); UV ( $c = 3.9454 \mu\text{M}$ , 3 mL Methanol + 50  $\mu\text{L}$  3 M HCl):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 224$  (4.22), 250 (4.20), 395 (4.93), 415 nm sh 4.92; UV ( $c = 9.7535 \mu\text{M}$ , 3 mL Methanol + 50  $\mu\text{L}$  2 M NaOH):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 264$  (4.29), 360 nm (4.70); CD (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\Delta \epsilon_{\text{rel}}) = 213.5$  (+1.42), 250.5 (−3.24), 271.5 (+0.57), 301 (+0.035), 363 (+5.73), 424 nm (−3.88); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD/CDCl<sub>3</sub> (1/1), 600.13 MHz):  $\delta = 7.51$  (dd,  $J = 15.5$ , 11.0 Hz, 2H; 9-H, 9'-H), 7.14 (d,  $J = 15.5$  Hz, 2H; 8-H, 8'-H), 6.69 (dd,  $J = 15.4$ , 9.2 Hz, 1H; 11-H), 6.68 (dd,  $J = 15.4$ , 9.2 Hz, 1H; 11'-H), 6.42 (dd,  $J = 11.0$ , 15.4 Hz, 2H; 10-H, 10'-H), 6.27 (dd,  $J = 9.2$ , 15.1 Hz, 1H; 12'-H), 6.24 (dd,  $J = 9.2$ , 15.1 Hz, 1H; 12-H), 6.02 (dd,  $J = 15.1$ , 8.0 Hz, 1H; 13'-H), 5.93 (dd,  $J = 15.1$ , 7.9 Hz, 1H; 13-H), 5.83 (ddd,  $J = 10.1$ , 2.6, 3.4 Hz, 1H; 1''-H), 5.54 (ddd,  $J = 10.1$ , 2.5, 1.9 Hz, 1H; 2''-H), 3.95 (d,  $J = 3.3$  Hz, 4H; 6-H, 6'-H), 3.73 (t,  $J = 3.3$  Hz, 2H; 5-H, 5'-H), 3.05 (s, 6H; 2 NCH<sub>3</sub>), 2.80 (dm,  $J = 8.8$  Hz, 1H; 3''-H), 2.25 (dddm,  $J = 8.0$ , 8.8, 2.8 Hz, 1H; 4''-H), 2.12 (m, br., 2H; 6'-H), 1.84 (m, 1H; 5''-H<sub>a</sub>), 1.56 (m, 1H; 5''-H<sub>b</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD/CDCl<sub>3</sub> (1/1), 150.9 MHz):  $\delta = 194.34$  (s; C-4, C-4'), 175.10 (s; C-2, C-2'), 173.31 (s; C-7, C-7'), 145.50 (d; C-9, C-9'), 145.40 (d; C-13'), 144.54 (d; C-13), 144.24 (d; C-11'), 143.92 (d; C-11), 131.30 (d; C-12), 130.53 (d; C-12'), 130.22 (d; C-10, C-10'), 128.60 (d; C-1''), 128.03 (d; C-2''), 120.96 (d; C-8, C-8'), 101.43 (s; C-3, C-3'), 69.35 (d; C-5, C-5'), 59.29 (t; C-6, C-6'), 45.29 (d; C-3''), 43.88 (d; C-4''), 27.64 (t; C-5''), 26.96 (q; 2 NCH<sub>3</sub>), 24.41 (t; C-6''); IR (KBr):  $\nu = 3418$  (m), 3022 (w), 2925 (w), 2854 (w), 1686 (m), 1635 (s), 1598 (s), 1553 (s), 1480 (m), 1445 (m), 1407 (m), 1363 (w), 1287 (w), 1254 (w), 1132 (w), 1007 (m), 915 (w), 895 (w), 612 cm<sup>-1</sup> (w);  $[\alpha]_D = -73.2$  ( $c = 0.0041$  in Methanol); ESI-MS:  $m/z$ : 577 [M+H]<sup>+</sup>, 599 [M+Na]<sup>+</sup>, 615 [M−H+Ca]<sup>+</sup>, 1175 [2M+Na]<sup>+</sup>; HR-ESI-MS: ber. für C<sub>32</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 577.25945, gef.: 577.25995.
- [13] Hydriertes Polypephalin C: UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 240$  (sh), 272, 280 nm (sh); CD (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\Delta \epsilon_{\text{rel}}) = 203$  (−4.99), 221, (+2.33), 239.5 (−1.04), 265.5 (+1.14), 290.5 (−2.68).
- [14] E. J. Corey, M. Petrzikla, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2537–2540.
- [15] **2:** DC (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Chloroform/Methanol/Wasser (60/40/9)):  $R_f = 0.47$ ; HPLC (Bedingungen siehe Abb. 1):  $t_{\text{ret}} = 32.74$  min; UV ( $c = 4.235 \mu\text{M}$ , 3 mL Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon) = 247$  (4.14), 386 (4.74), 406 nm sh (4.69); UV ( $c = 4.035 \mu\text{M}$ , 3 mL Methanol + 50  $\mu\text{L}$  3 M HCl):  $\lambda_{\text{max}} = 220$ , 254, 388 nm; CD (Methanol)  $\lambda_{\text{max}} (\Delta \epsilon_{\text{rel}}) = 206$  (+1.73), 250 (−1.54), 271 (+0.58), 297 (+0.25), 361 (+4.76), 415.5 (−4.51); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD/CDCl<sub>3</sub> (1/1), 600.13 MHz):  $\delta = 7.54$  (dd,  $J = 14.9$ , 11.4 Hz, 2H; 9-H, 9'-H), 7.17 (d,  $J = 14.9$  Hz, 2H; 8-H, 8'-H), 6.73 (dd,  $J = 14.7$ , 10.6 Hz, 1H; 11-H), 6.44 (dd,  $J = 11.4$ , 14.7 Hz, 2H; 10-H, 10'-H), 6.28 (dd,  $J = 10.6$ , 15.2 Hz, 1H; 12-H), 6.26 (dd,  $J = 10.5$ , 15.1 Hz, 1H; 12-H), 6.04 (dd,  $J = 15.2$ , 8.2 Hz, 1H; 13-H), 5.94 (dd,  $J = 15.1$ , 8.2 Hz, 1H; 13-H), 5.84 (ddd,  $J = 10.1$ , 6.3, 3.8 Hz, 1H; 1''-H), 5.54 (dd,  $J = 10.1$ , 2.2 Hz, 1H; 2''-H), 3.96 (d,  $J = 2.9$  Hz, 2H; 6-H<sub>2</sub>), 3.92 (dd,  $J = 3.2$ , 5.3 Hz, 1H; 5'-H), 3.84 (dd,  $J = 3.2$ , 11.6 Hz, 1H; 6'-H<sub>a</sub>), 3.79 (dd, 5.3, 11.6 Hz, 1H; 6'-H<sub>b</sub>), 3.76 (t,  $J = 2.9$  Hz, 1H; 5-H), 3.06 (s, 6H; 2 NCH<sub>3</sub>), 2.81 (m, 1H; 3'-H), 2.26 (dm,  $J = 8.2$  Hz, 1H; 4'-H), 2.13 (br.m, 2H; 6'-H<sub>2</sub>), 1.85 (m, 1H; 5''-H<sub>a</sub>), 1.57 (m, 1H; 5''-H<sub>b</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD/CDCl<sub>3</sub> (1/1), 150.9 MHz):  $\delta = 195.80$  (s; C-4'), 193.97 (s; C-4), 174.81 (s; C-2, C-2'), 173.48 (s; C-7, C-7'), 145.68 (d; C-9, C-9'), 144.67 (d; C-13'), 144.62 (d; C-13), 144.11 (d; C-11, C-11'), 130.64 (d; C-10, C-10'), 130.44 (d; C-12), 130.25 (d; C-12'), 128.75 (d; C-1''), 128.06 (d; C-2''), 120.92 (d; C-8, C-8'), 101.44 (s; C-3, C-3'), 69.29 (d; C-5), 64.46 (d; C-5'), 62.11 (t; C-6'), 59.12 (t; C-6), 45.29 (d; C-3''), 43.91 (d; C-4''), 27.72 (t; C-5''), 26.95 (q; 2 NCH<sub>3</sub>), 24.61 (t; C-6''); IR (KBr):  $\nu = 3402$  (s), 2924 (s), 2854 (m), 1686 (m), 1654 (s), 1636 (s), 1599 (s), 1554 (m), 1466 (w), 1438 (w), 1407 (w), 1288 (w), 1260 (w), 1008 (w), 915 (w), 896 (w), 611 cm<sup>-1</sup> (w); LC-APCI-MS (Negativmodus):  $m/z$ : 562 [M]<sup>−</sup>, 561 [M−H]<sup>−</sup>, 544 [M−H<sub>2</sub>O]<sup>−</sup>, 543 [M−H−H<sub>2</sub>O]<sup>−</sup>; LC-APCI-MS (Positivmodus):  $m/z$ : 563 [M+H]<sup>+</sup>, 545 [M+H−H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>.
- [16] **6:** DC (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Chloroform/Methanol/Wasser (60/40/9)):  $R_f = 0.25$ ; HPLC (Bedingungen siehe Abb. 1):  $t_{\text{ret}} = 20.9$  min; UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 247$  (3.67), 286 (3.67), 393 (4.37), 409 nm (sh); UV ( $c = 17.3 \mu\text{M}$ , 1.5 mL Methanol + 25  $\mu\text{L}$  3 M HCl):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 287$  (3.67), 396 (4.43), 413 (4.46), 438 nm (sh); UV ( $c = 17.3 \mu\text{M}$ , 1.5 mL Methanol + 25  $\mu\text{L}$  2 M NaOH):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 248$  (3.80), 371 nm (4.35); CD (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\Delta \epsilon_{\text{rel}}) = 207.0$  (−2.06), 223.0 (+1.12), 260.0 nm (−0.63); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD/CDCl<sub>3</sub> (1/1), 600.13 MHz):  $\delta = 7.54$  (dd,  $J = 14.8$ , 12.0 Hz, 1H; 9-H), 7.36 (dd,  $J = 15.1$ , 11.5 Hz, 1H; 14-H), 7.31 (br, 1H; 8-H), 6.81 (dd,  $J = 13.6$ , 11.4 Hz, 1H; 11-H), 6.74 (dd,  $J = 13.9$ , 11.4 Hz, 1H; 12-H), 6.69 (dd,  $J = 13.6$ , 12.0 Hz, 1H; 10-H), 6.61 (dd,  $J = 13.9$ , 11.5 Hz, 1H; 13-H), 6.00 (d,  $J = 15.1$  Hz, 1H; 15-H), 3.96 (br s, 2H; 6-H<sub>2</sub>), 3.77 (br, s, 1H; 5-H), 3.07 (s, 3H; NCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD/CDCl<sub>3</sub> (1/1), 150.9 MHz):  $\delta = 194$  (br.; C-4), 174.07 (C-2), 172.64 (C-7), 169.63 (C-16), 144.66 (C-9), 143.91 (C-14), 141.74 (C-11), 139.90 (C-12), 135.46 (C-10), 135.11 (C-13), 124.28 (C-15), 123.80 (C-8), 102.43 (C-3), 69.07 (C-5), 59.22 (C-6), 27.01 (NCH<sub>3</sub>); IR (KBr):  $\nu = 3418$  (s), 2924 (s), 2853 (m), 1686 (s), 1618 (s), 1588 (s), 1549 (m), 1465 (m), 1406 (m), 1305 (m), 1260 (m), 1126 (m), 1081 (w), 1010 (m), 917 (w), 884 (w), 806 (w), 611 cm<sup>-1</sup> (w);  $[\alpha]_D = -146.8$  ( $c = 0.019$  in Methanol); APCI-MS (Positivmodus):  $m/z$ : 320 [M+H]<sup>+</sup>; HR-APCI-MS: ber. für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>6</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 320.1134, gef.: 320.1148.
- [17] B. Steffan, M. Praemassing, W. Steglich, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3667–3670.