

[Chem. Pharm. Bull.]  
31(12)4409—4416(1983)

**Chemische und Chemotaxonomische Untersuchungen der Pterophyten.**  
**XLIV.<sup>1)</sup> Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von**  
***Microlepidium marginatum* (PANZER) C. CHR. (2)<sup>2)</sup>**

TADAYUKI KURAISHI,<sup>a</sup> TAKAO TANIGUCHI,<sup>a</sup> KAZUYUKI HORI,<sup>a</sup>  
TAKAO MURAKAMI,<sup>\*a</sup> NOBUTOSHI TANAKA,<sup>a</sup> YASUHISA SAIKI<sup>b</sup>  
und CHIU-MING CHEN<sup>c</sup>

*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science University of Tokyo,<sup>a</sup> Funakawara-machi,  
Shinjuku-ku, Tokyo 162, Japan, Department of Pharmaceutical Sciences,  
Kobe Gakuin University,<sup>b</sup> Arise, Igawatani-machi, Nishi-ku,  
Kobe 673, Japan and Department of Chemistry, National  
Tsing Hua University,<sup>c</sup> Kuang Fu Road,  
Hsinchu, Taiwan, China*

(Eingegangen am 11. Mai, 1983)

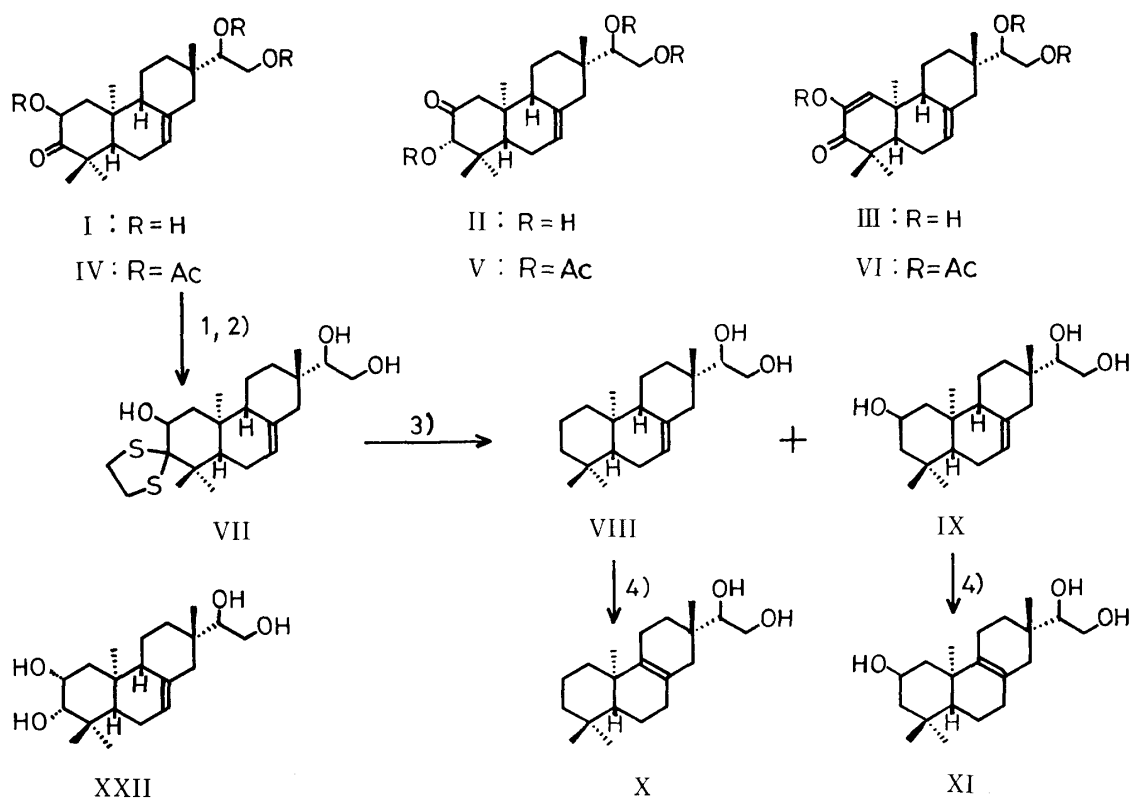
The reinvestigation of *Microlepidium marginatum* (PANZER) C. CHR. afforded in addition to the previously reported *ent*-kaurane glycosides three new *ent*-pimarane derivatives, which were named fumotoshidin A (I), B (II) and C (III). The structures of the new compounds were characterized by spectroscopic methods and some chemical transformations as 2 $\beta$ ,15(*R*),16-trihydroxy-*ent*-pimar-7-en-3-one (I), 3 $\alpha$ ,15(*R*),16-trihydroxy-*ent*-pimar-7-en-2-one (II) and 2,15(*R*),16-trihydroxy-*ent*-pimar-1,7-dien-3-one (III).

**Keywords** — *Microlepidium marginatum*; fern; chemotaxonomy; *ent*-pimar-7-ene derivative; spectroscopic method; chemical transformation

Aus den oberirdischen Teilen von *Microlepidium marginatum* (PANZER.) C. CHR. haben wir schon Microlepin (16 $\alpha$ ,17,19-Trihydroxy-*ent*-kauran-19-*O*- $\beta$ -(4'-*O*-methyl)-D-glukopyranosid), 17-*O*-Acetylmicrolepin, 6'-*O*-Acetylmicrolepin und 4-epi-Microlepin(16 $\alpha$ ,17,18-Trihydroxy-*ent*-kauran-18-*O*- $\beta$ -(4'-*O*-methyl)-D-glukopyranosid) sowie 6'-*O*- $\alpha$ -L-Rhamnopyranosyl-4-epi-microlepin isoliert und identifiziert.<sup>2)</sup> Bei der erneuten Auftrennung eines MeOH-Extrakts isolierten wir außer den oben beschriebenen Glykosiden die neuen *ent*-Pimaran-Derivate. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Konstitutionsermittlung der neuen Naturstoffe, die Fumotoshidin A, B und C genannt werden.

Fumotoshidin A(I), C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, stellt farblose Nadeln vom Schmp. 86—88 °C und  $[\alpha]_D^{20} + 45.3^\circ$  ( $c = 0.75$ , MeOH) dar. Die Infrarot (IR)-Absorptionsbande (KBr) bei 1710 cm<sup>-1</sup> und das <sup>13</sup>C-Kern Magnetische Resonanz (NMR)-Signal (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) (siehe Tabelle) bei  $\delta$  215.9 zeigen das Vorliegen einer Ketogruppe. I wurde durch Acetylierung mit Ac<sub>2</sub>O und Pyridin in ein Triacetat (IV) und durch Umsetzung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Aceton in ein Monoacetonid übergeführt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von IV erscheinen die Signale der Protonen an den die Acetoxygruppe tragenden C-Atomen bei  $\delta$  3.94 (1H, dd,  $J = 8$  und 12 Hz), 4.35 (1H, dd,  $J = 3$  und 12 Hz) und 5.14 (1H, dd,  $J = 3$  und 8 Hz). Dementsprechend treten im Massenspektrum (MS) von I die Fragmentionen bei  $m/z$  305 ( $M^+ - CH_2OH$ ) und 275 ( $M^+ - CH_2OH - CHOH$ ) auf. Diese Daten weisen auf das Vorliegen einer 1,2-Glykol-Seitenkette hin, die mit einem tertiären C-Atom verbunden ist. Die Anwesenheit einer weiteren Hydroxygruppe ergab sich aus einem Doppeldublett bei  $\delta$  4.51 (1H,  $J = 6$  und 13 Hz) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von I und aus dem Dublett bei  $\delta$  69.3 im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von I. Ferner sind die Signale zu erwähnen bei  $\delta$  0.82 (3H, s), 1.15 (3H, s) und 1.18 (6H, s) für vier Methylgruppen sowie ein breites Multiplett (1H) bei  $\delta$  5.33 für ein olefinisches Proton.<sup>13</sup>C-

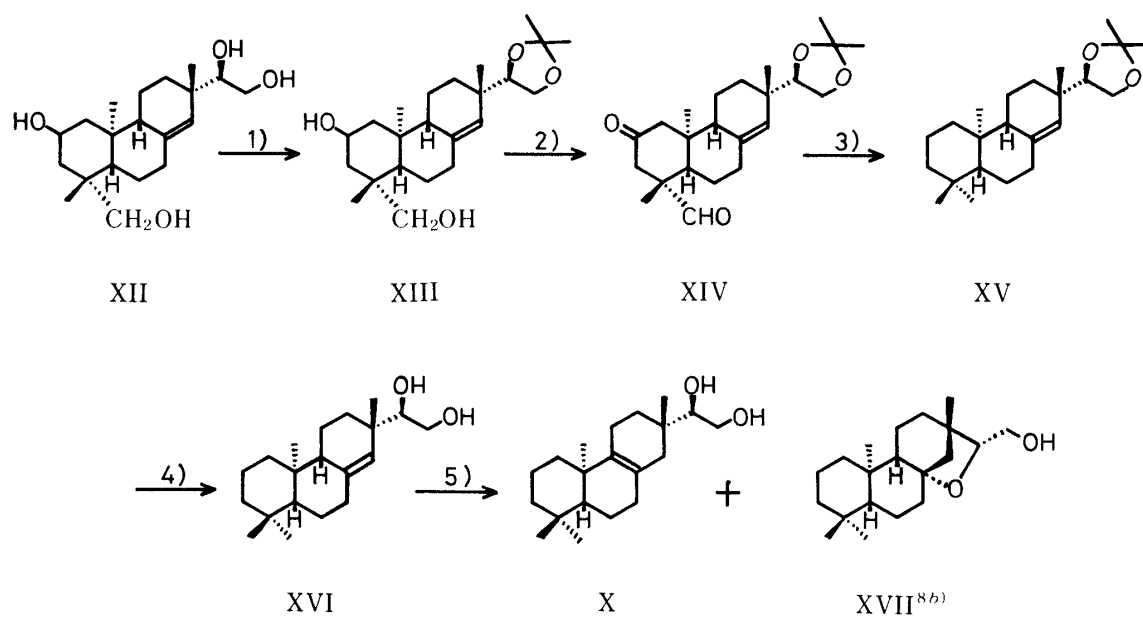
NMR-Signale bei  $\delta$  120.5 (d) und 135.9 (s) liefern einen Beweis auf das Vorliegen einer tri-substituierten Doppelbindung. Aus diesen Daten geht hervor, daß I zu den Diterpenen der trizyklischen Pimarane-Reihe gehören dürfte. Ferner erwies sich aus dem Aufspaltungsmuster des olefinischen Protons, daß die Doppelbindung zwischen C-7 und C-8 liegt. Dieser Befund wurde auch durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gestützt: Bei Pimar-7-en-Derivaten erscheint das Signal für das C-7 (z.B. Isopimarsäure:  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 121.5)<sup>3)</sup> gegenüber dem für das C-14 bei Pimar-8(14)-en-Derivaten (z.B. Pimarsäure:  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 128.2,<sup>3)</sup> Kirenol:  $\delta$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 129.7,<sup>4)</sup> Hallol:  $\delta$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 128.1<sup>5)</sup>) im höheren Feld. I wurde durch Oxydation mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ <sup>6)</sup> in ein Diosphenol ( $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$ , farblose Nadeln mit Schmp. 78–80 °C und  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 38.0^\circ$  ( $c=0.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) umgewandelt, welches das zu erwartende Ultraviolett (UV)-Absorptionsmaximum für einen 2-Hydroxy-1-en-3-on-Chromophor bei 263 nm aufweist und in allen Eigenschaften mit Fumotoshidin C(III) übereinstimmt. Damit kommt für die Partialstruktur des A-Ringes das 2-Hydroxy-3-keto- oder 3-Hydroxy-2-keto-System in Betracht. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten kann anhand des Signalmusters (Doppeldublett) des Protons an dem die sekundäre Hydroxygruppe tragenden C-Atom bei  $\delta$  4.51 getroffen werden, welches für das 2-Hydroxy-3-keto-System spricht. Durch Vergleich der Kopplungskonstanten des betreffenden Protons ( $J=6$  und 13 Hz) mit denen von  $2\alpha$ - (dd,  $J=6.6$  und 13.1 Hz)<sup>7)</sup> und  $2\beta$ -Acetoxycholestan-3-on (dd,  $J=7.4$  und 9.5 Hz)<sup>7)</sup> ergab sich weiter, daß das Proton an C-2 axial und folglich die Hydroxygruppe an C-2 äquatorial angeordnet sein sollte. Das Grundgerüst und die absolute Konfiguration wurden durch Umwandlung von I in  $2\beta,15(R),16$ -Trihydroxy-*ent*-pimar-8(9)-en (XI) bewiesen. Das Thioketal (VII), das durch Umsetzung von IV mit Ethandithiol/ $\text{BF}_3$  und nachfolgende Hydrolyse gebildet wurde, lieferte bei der Reduktion mit Raney-Ni (W-2) die Alkohole VIII



1)  $\begin{bmatrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{bmatrix}$ ,  $\text{BF}_3/\text{AcOH}$ ; 2)  $\text{OH}^-$ ; 3) Raney-Ni (W-2); 4)  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\Delta$

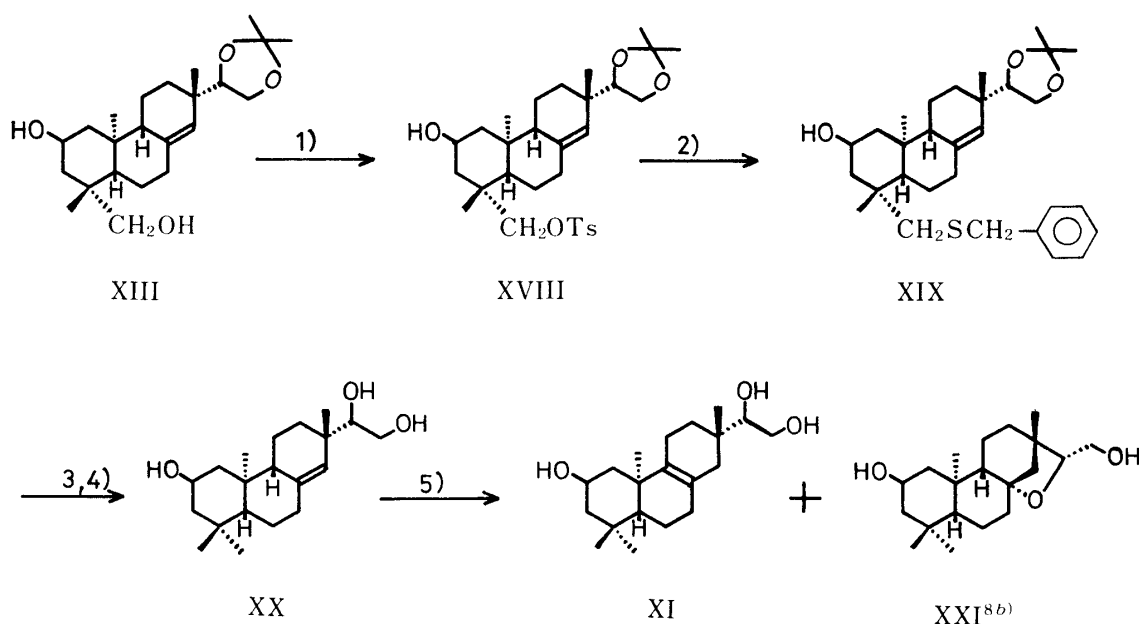
Schema 1

( $C_{20}H_{34}O_2$ ) und IX ( $C_{20}H_{34}O_3$ ), die weiterhin durch Kochen mit Salzsäure jeweils in 15(*R*),16-Dihydroxy-*ent*-pimar-8(9)-en (X) und 2 $\beta$ ,15(*R*),16-Trihydroxy-*ent*-pimar-8(9)-en (XI) übergeführt wurden. Das Diol (VIII) entstand durch gleichzeitige Reduktion sowohl des Ketons als auch der Hydroxygruppe an C-2. Die beiden Vergleichssubstanzen wurden ausgehend von Kirenol (2 $\beta$ ,15(*R*),16,19-Tetrahydroxy-*ent*-pimar-8(14)-en)<sup>8)</sup> hergestellt, wie in Schema II und III angegeben: Durch Umsetzung von I mit Aceton und konz.  $H_2SO_4$ , Tosylierung unter milden Bedingungen und Reaktion mit Natriumbenzylmercaptid in



1)  $Me_2CO$ /konz.  $H_2SO_4$ ; 2)  $CrO_3$ /Pyr; 3) W.K.-Red; 4)  $H_3O^+$ ; 5)  $H_3O^+$ ,  $\Delta$

Schema 2



1)  $TsCl$ /Pyr; 2)  $NaSCH_2-C_6H_5$ /DMF; 3) Raney-Ni (W-2); 4)  $H_3O^+$ ; 5)  $H_3O^+$ ,  $\Delta$

Schema 3

TABELLE.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von I, II und III  
( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  bezogen auf TMS)

C-Atom	I	II	III
1	48.7 t	49.4 t	125.1 d
2	69.3 d	210.8 s	145.9 s
3	215.9 s	83.0 d	200.5 s
4	47.4 s	45.3 s	44.1 s
5	52.7 d	52.1 d	49.4 d
6	23.8 t	23.7 t	23.1 t
7	120.5 d	121.1 d	121.4 d
8	135.9 s	135.7 s	136.1 s
9	51.3 d	51.9 d	48.6 d
10	36.1 s	42.3 s	36.7 s
11	20.0 t	20.1 t	20.0 t
12	35.5 t	35.6 t	35.6 t
13	37.0 s	36.9 s	37.2 s
14	45.1 t	45.1 t	45.6 t
15	72.2 d	72.2 d	72.3 d
16	63.0 t	63.1 t	63.0 t
17	23.2 q	23.3 q	23.3 q
18	25.4 q	28.8 q	25.7 q
19	22.4 q	17.0 q	22.5 q
20	15.5 q	15.5 q	16.1 q

Dimethylformamid wurde der Isopropylidenbenzylthioäther (XIX) erhalten, der nach Reduktion mit Raney-Ni und Ketalspaltung mit Salzsäure in 2 $\beta$ ,15(*R*),16-Trihydroxy-*ent*-pimar-8(14)-en (XX) umgewandelt wurde. Die entsprechende 2-Deoxy-Verbindung XVI wurde durch Oxydation des Isopropyliden-Derivats (XIII) mit Chromsäure-Pyridin-Komplex zum Ketoaldehyd (XIV), dessen Wolff-Kischner-Reduktion und anschließende Ketalspaltung mit Salzsäure erhalten. Isomerisierung von XX und XVI mit Salzsäure führte zu den 8(9)-En-Derivaten XI und X, wobei die entsprechenden 8,15(*R*)-Oxydo-Verbindungen<sup>8b)</sup> XXI und XVII gebildet wurden. Also kommt für VIII die Struktur eines 15(*R*),16-Dihydroxy-*ent*-pimar-7-ens und für IX die Struktur eines 2 $\beta$ ,15(*R*),16-Trihydroxy-*ent*-pimar-7-ens in Frage. Aus den bisher angeführten Ergebnissen geht hervor, daß es sich bei I um ein 2 $\beta$ ,15(*R*),16-Trihydroxy-*ent*-pimar-7-en-3-on und bei III um ein 2,15(*R*),16-Trihydroxy-*ent*-pimar-1,7-dien-3-on handelt.

Fumotoshidin B (II),  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$ , stellt ein farbloses Öl mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} + 31.4^\circ$  ( $c = 0.7$ , MeOH) dar. Die spektroskopischen Daten weisen die gleichen Strukturelemente (eine Ketogruppe, eine sekundäre Hydroxygruppe und eine 1,2-Glykol-Seitenkette sowie eine trisubstituierte Doppelbindung) wie bei I auf. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von II zeigt aber das Signal des Protons an dem die sekundäre Hydroxygruppe tragenden C-Atom bei  $\delta 3.71$  als Singulett, während das entsprechende Proton von I als Doppeldublett erscheint. II wurde durch Oxydation mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wie bei I in ein Diosphenol umgewandelt, das in allen Eigenschaften mit Fumotoshidin C (III) übereinstimmte. Diese Daten zeigen das Vorliegen eines 3-Hydroxy-2-keto-Systems im Ring A und sind mit der Struktur eines 3,15(*R*),16-Trihydroxy-*ent*-pimar-7-en-2-ons vereinbar. Durch katalytische Hydrierung von III wurde Fumotoshidin B (II) wiedergewonnen, wobei wie bei 2-Hydroxy-1,8,24-euphantrien-3-on<sup>9)</sup> die enolische Doppelbindung hydriert wurde<sup>10)</sup> und das resultierende 2 $\alpha$ (axial)-Hydroxy-3-keto-System durch Keto-Enol-Tautomerisierung in das stabilere 3 $\alpha$ (äquatorial)-Hydroxy-2-keto-System überging, was durch die IR-Banden der Carbonylgruppen von II ( $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$  1705  $\text{cm}^{-1}$ ) und dem Triacetat (V) von II ( $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$  1720  $\text{cm}^{-1}$ ) gestützt wurde.<sup>11)</sup> Damit wird die Struktur eines

3 $\alpha$ ,15(*R*),16-Trihydroxy-*ent*-pimar-7-en-2-ons für II bewiesen. Weiter wurde II mit NaBH<sub>4</sub> zu einem Tetraol (XXII) mit der Summenformel C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> reduziert. Dabei erfolgte der Angriff stereoselektiv nur von der  $\beta$ -Seite her. Demnach handelt es sich bei XXII um ein 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,15(*R*),16-Tetrahydroxy-*ent*-pimar-7-en. Die Signalgruppen für die Protonen des 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ -Diol-Systems in XXII finden sich übereinstimmend mit denen des 2 $\beta$ ,3 $\beta$ -Dihydroxy-12-oleanensäure-(28)-methylesters bei  $\delta$  4.10 (q,  $J=4$  Hz) und 3.21 (d,  $J=4$  Hz).<sup>12,13</sup> Diese Tatsache bestätigt noch einmal die angenommene  $\alpha$ -Konfiguration an C-3 von II.

### Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Techniken sind in einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> beschrieben. Zusätzliche Geräte: Hitachi 635A Liquid Chromatograph (Pumpe und Einspritzsystem), Hitachi 635M (UV-Detektor), Shodex RI SE-11 (Differentialrefraktometer).

**Isolierung der Inhaltsstoffe**—2000 g oberirdische Teile von *Microlepis marginata* (PANZER) C. CHR, die Ende Juli 1978 in Owase/Mie-Präfektur gesammelt worden waren, wurden mit MeOH (6 l  $\times$  3) heiß extrahiert. Der konzentrierte Extrakt wurde auf Aktivkohle (100 g) gegeben und mit MeOH (10 l) eluiert. Nach dem Eindampfen des Eluats wurde der Rückstand an Kieselgel (200 g) mit CHCl<sub>3</sub>-MeOH steigender Polarität säulenchromatographiert, wobei fünf Fraktionen A, B, C, D und E aufgefangen wurden, die jeweils mit CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>-MeOH (95:5), CHCl<sub>3</sub>-MeOH (9:1), CHCl<sub>3</sub>-MeOH (8:2) und CHCl<sub>3</sub>-MeOH (7:3) eluiert wurden. Fraktion B wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (90 g) mit Ethylacetat-CHCl<sub>3</sub> (15:85  $\rightarrow$  20:80  $\rightarrow$  25:75) in drei Fraktionen (a, b und c) aufgetrennt. Fraktion a lieferte nach Reinigung durch präparative HPLC auf 8 mm-I.D.-Säule (Laufmittel, MeOH; Säule, Hitachi-Kieselgel-3019; Durchflußgeschwindigkeit, 20 ml/min; RI-Detektion) die Fraktion a.1, welche zur Hauptsache Fumotoshidin C(III) enthielt. Fraktion a.1 ergab nach Rechromatographie an Kieselgel (15 g) mit MeOH-CHCl<sub>3</sub> (3:97) und Kristallisation aus EtOH-H<sub>2</sub>O 30 mg Fumotoshidin C(III). Fraktion b wurde durch präparative HPLC (wie unter den oben beschriebenen Bedingungen) und anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (15 g) mit MeOH-CHCl<sub>3</sub> (3:97) angereichert. Es wurden nach der Reinigung durch erneute Säulenchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25 g) mit CHCl<sub>3</sub> 60 mg Fumotoshidin B (II) erhalten. Fraktion c wurde ebenfalls wie Fraktion a durch präparative HPLC und anschließende Säulenchromatographie gereinigt. Kristallisation aus EtOH-H<sub>2</sub>O ergab 300 mg Fumotoshidin A (I). Wie vorher berichtet,<sup>2)</sup> wurden aus Fraktion C 17-*O*-Acetylmicrolepin und 6'-*O*-Acetylmicrolepin, aus Fraktion D Microlepin und 4-*epi*-Microlepin, sowie aus Fraktion E 6'-*O*- $\alpha$ -L-Rhamnopyranosyl-4-*epi*-microlepin erhalten.

**Fumotoshidin A (I)**—Farblose Nadeln aus EtOH-H<sub>2</sub>O. Schmp. 86–88 °C und  $[\alpha]_D^{20} + 45.3^\circ$  ( $c=0.75$ , MeOH). MS  $m/z$ : 336.2294 ( $M^+$  für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, Ber. 336.2300), 318, 287 (Basis-Peak), 275, 257, 121, 105. IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3400, 2920, 1710, 1635, 1455, 1380, 1100, 1070, 1050, 910. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.82 (3H, s), 1.15 (3H, s), 1.18 (6H, s), 2.48 (1H, dd,  $J=13$  und 6 Hz), 3.3–3.8 (3H, m), 4.51 (1H, dd,  $J=13$  und 6 Hz), 5.33 (1H, br m).

**Triacetat (IV) von I**—60 mg I wurden mit Ac<sub>2</sub>O und Pyridin auf übliche Weise acetyliert. Ausbeute: 50 mg, farbloses Öl. C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub>; Ber. C, 67.51; H, 8.28. Gef. C, 67.17; H, 8.00. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.93 (3H, s), 1.08 (3H, s), 1.25 (6H, s), 2.00 (3H, s), 2.05 (3H, s), 2.12 (3H, s), 2.30 (1H, dd,  $J=13$  und 6 Hz), 3.94 (1H, dd,  $J=12$  und 8 Hz), 4.35 (1H, dd,  $J=12$  und 3 Hz), 5.14 (1H, dd,  $J=8$  und 3 Hz), 5.4 (1H, br m), 5.52 (1H, dd,  $J=13$  und 6 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 208.5 (s), 170.4 (s), 170.4 (s), 169.8 (s), 134.3 (s), 121.9 (d), 72.1 (d), 71.9 (d), 63.2 (t), 52.4 (d), 50.7 (d), 48.2 (s), 44.8 (t), 44.2 (t), 36.8 (s), 36.5 (s), 35.0 (t), 25.2 (q), 23.8 (t), 23.6 (q), 21.8 (q), 20.8 (q), 20.7 (q), 20.7 (q), 19.9 (t), 15.4 (q).

**Monoacetonid von I**—10 mg I in 30 ml absol. Aceton wurden mit einem Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 h bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Lösung wurde dann mit 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert und soweit eingengt bis sich eine Trübung zeigte. Dann gab man 20 ml H<sub>2</sub>O hinzu, extrahierte dreimal mit CH<sub>3</sub>COOEt, trocknete mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und destillierte das Lösungsmittel ab. Ausb. 8 mg, farbloses Öl. C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>; Ber. C, 73.36; H, 9.64; Gef. C, 73.65; H, 9.50. MS  $m/z$ : 376 ( $M^+$ ), 361, 318, 287, 275, 274 (Basis-Peak), 101. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.86 (3H, s), 1.15 (3H, s), 1.18 (6H, s), 1.22 (3H, s), 1.29 (3H, s), 2.51 (1H, dd,  $J=13$  und 6 Hz), 3.5–4.2 (3H, m), 4.55 (1H, dd,  $J=13$  und 6 Hz), 5.33 (1H, br m).

**Fumotoshidin B (II)**—Farbloses Öl mit  $[\alpha]_D^{20} + 31.4^\circ$  ( $c=0.7$ , MeOH). MS  $m/z$ : 336.2299 ( $M^+$  für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, Ber. 336.2300), 318, 287 (Basis-Peak), 275, 245, 121, 105. IR  $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$  cm<sup>-1</sup>: 3430, 2925, 1705, 1455, 1380, 1100, 1065, 1045, 910. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.74 (3H, s), 0.80 (3H, s), 0.84 (3H, s), 1.13 (3H, s), 3.2–4.0 (3H, m), 3.71 (1H, s), 5.33 (1H, br m).

**Triacetat (V) von II**—20 mg II wurden auf übliche Weise acetyliert. Ausbeute: 18 mg, farbloses Öl. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.94 (6H, s), 1.07 (3H, s), 1.24 (3H, s), 1.98 (3H, s), 2.01 (3H, s), 2.15 (3H, s), 3.92 (1H, dd,  $J=12$  und 8 Hz), 4.33 (1H, dd,  $J=12$  und 3 Hz), 4.91 (1H, s), 5.08 (1H, dd,  $J=8$  und 3 Hz), 5.45 (1H, br m). C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub>; Ber. C, 67.51; H, 8.28. Gef. C, 67.68; H, 8.37.

**Fumotoshidin C (III)**—Farblose Nadeln aus EtOH-H<sub>2</sub>O. Schmp. 77–79 °C und  $[\alpha]_D^{20} + 38^\circ$  ( $c=0.5$ , CHCl<sub>3</sub>).

UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  nm 263 ( $\log \varepsilon$  2.89). IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3500, 3450–3200, 2920, 1710 (schwach), 1665, 1650 (Schulter), 1455, 1393, 1235, 1040, 910. MS  $m/z$ : 334.2132 ( $M^+$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$ , Ber. 334.2144), 316, 306, 285, 273, 152 (Basis-Peak), 124.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.81 (3H, s), 1.05 (3H, s), 1.13 (3H, s), 1.18 (3H, s), 3.3–3.8 (3H, m), 5.34 (1H, br m), 6.07 (1H, d,  $J=7$  Hz).

**Triacetat (VI) von III**—10 mg III wurden auf übliche Weise mit Acetanhydrid und Pyridin acetyliert. Ausbeute 8 mg, farbloses Öl.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.93 (3H, s), 1.18 (9H, s), 1.99 (3H, s), 2.04 (3H, s), 2.18 (3H, s), 3.92 (1H, dd,  $J=12$  und 8 Hz), 4.35 (1H, dd,  $J=12$  und 3 Hz), 5.14 (1H, dd,  $J=8$  und 3 Hz), 5.47 (1H, br m), 6.43 (1H, s).  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_7$ : Ber. C, 67.80; H, 7.88. Gef. C, 67.49; H, 7.79.

**Thioketal (VII) von I**—Eine Lösung von 60 mg IV in HOAc wurde mit 1 ml Ethandithiol und 1 ml  $\text{BF}_3$ -Ätherat versetzt und 5 h stehengelassen. Die Reaktionslösung wurde in Eiswasser gegeben und ausgeäthert. Die Äther-Auszüge wurden mit 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 30 ml 3 proz. ethanolische KOH-Lösung 30 min erwärmt. Die Reaktionslösung wurde mit Ethylacetat ausgeschüttelt. Nach dem Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Trocknen und Eindampfen wurde der Rückstand aus Ethylacetat kristallisiert. 35 mg farblose Nadeln vom Schmp. 222–225 °C wurden erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.77 (3H, s), 0.88 (3H, s), 1.08 (3H, s), 1.13 (3H, s), 3.14 (4H, s), 3.4–3.7 (3H, m), 3.9–4.2 (1H, m), 5.25 (1H, br m).

**Entschwefelungsreduktion von VII**—35 mg Thioketal (VII) wurden in 30 ml absol. EtOH mit 300 mg Raney-Ni (W-2) 1 h bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren versetzte man mit 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und schüttelte mit EtOAc aus. Nach dem Eindampfen der getrockneten EtOAc-Phase wurde der Rückstand an 10 g Kieselgel (Säulendurchmesser 2 cm) chromatographiert. Elution mit EtOAc- $\text{CHCl}_3$  (8:2) ergab 8 mg Diol (VIII) und Elution mit MeOH- $\text{CHCl}_3$  (1:49) 10 mg Triol (IX).

**15(R),16-Dihydroxy-ent-pimar-7-en (VIII)**—Farbloses Öl von  $[\alpha]_D^{20} -10^\circ$  ( $c=0.4$ , MeOH). MS  $m/z$ : 306.2545 ( $M^+$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , Ber. 306.2559), 291, 288, 257, 245, 85, 83 (Basis-Peak).  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.77 (3H, s), 0.85 (3H, s), 0.90 (6H, s), 3.30–3.85 (3H, m), 5.35 (1H, br m).

**2 $\beta$ ,15(R),16-Trihydroxy-ent-pimar-7-en (IX)**—Farbloses Öl von  $[\alpha]_D^{20} -20.0^\circ$  ( $c=0.45$ , MeOH). MS  $m/z$ : 322.2519 ( $M^+$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$ , Ber. 322.2508), 304, 273, 261, 255, 243, 105 (Basis-Peak).  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.80 (3H, s), 0.85 (3H, s), 0.92 (6H, s), 3.3–4.0 (4H, m), 5.30 (1H, br m).

**Isomerisierung von VIII**—8 mg VIII wurden in 2 ml MeOH und 3 ml 5 proz. HCl 2 h erhitzt, danach mit 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und mit EtOAc ausgeschüttelt. Der nach dem Eindampfen der getrockneten organischen Phase zurückgebliebene Rückstand wurde durch Chromatographie an 7 g Kieselgel (Säulendurchmesser: 1.5 cm, Eluent: EtOAc- $\text{CHCl}_3$ , 3:2) und Kristallisation aus EtOAc-Benzol gereinigt. Ausbeute: 5 mg farblose Nadeln (X).

**15(R),16-Dihydroxy-ent-pimar-8(9)-en (X)**—Farblose Nadeln vom Schmp. 132–133 °C und  $[\alpha]_D^{20} -15.7^\circ$  ( $c=0.84$ , MeOH). MS  $m/z$ : 306.2569 ( $M^+$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , Ber.  $m/z$  306.2559), 291 (Basis-Peak), 273, 245, 229, 137, 121, 109, 105, 81, 69, 41. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3425, 3330, 3100, 2930.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.82 (3H, s), 0.84 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.96 (3H, s), 3.28–3.85 (3H, m).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 18.8 (q), 19.3 (t), 19.4 (q), 20.7 (t), 21.8 (q), 31.1 (t), 33.1 (t), 33.3 (s), 33.3 (q), 35.4 (s), 36.7 (t), 37.8 (s), 40.2 (t), 42.0 (t), 52.0 (d), 63.1 (t), 80.1 (d), 124.4 (s), 136.9 (s). Die physikalischen und spektroskopischen Daten befinden sich mit denen des aus Kirenol dargestellten 15(R),16-Dihydroxy-ent-pimar-8(9)-ens in Übereinstimmung.

**Isomerisierung von IX**—10 mg IX wurden wie für VIII beschrieben in 2 ml MeOH und 3 ml 5 proz. HCl erhitzt. Chromatographie des Rohprodukts an 7 g Kieselgel (Säulendurchmesser 1.5 cm) mit EtOAc- $\text{CHCl}_3$  (3:2) und Kristallisation aus  $\text{CHCl}_3$ -Hexan lieferten 3 mg farblose Nadeln (XI).

**2 $\beta$ ,15(R),16-Trihydroxy-ent-pimar-8(9)-en (XI)**—Farblose Nadeln vom Schmp. 162–163 °C und  $[\alpha]_D^{20} -43.0^\circ$  ( $c=1.00$ , MeOH). MS  $m/z$ : 322.2497 ( $M^+$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$ , Ber.  $m/z$  322.2508), 307, 289, 271, 259, 243, 121, 105, 69, 55, 43, 41 (Basis-Peak). IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3280, 2930, 2850, 1460, 1090, 1045.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.82 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.95 (3H, s), 1.00 (3H, s), 3.30–4.00 (4H, m).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 18.8 (q), 19.0 (t), 20.5 (q), 20.8 (t), 22.7 (q), 31.0 (t), 33.1 (t), 33.5 (q), 34.6 (s), 35.4 (s), 39.3 (s), 40.1 (t), 46.6 (t), 51.6 (d), 51.8 (t), 63.0 (t), 64.3 (d), 80.0 (d), 124.5 (s), 136.8 (s). Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit denen des aus Kirenol dargestellten 2 $\beta$ ,15(R),16-Trihydroxy-ent-pimar-8(9)-ens überein.

**Darstellung der Vergleichssubstanz X aus Kirenol**—Monoacetonid (XIII) des Kirenols (XII): 3 g Kirenol in 300 ml absol. Aceton wurden mit einem Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 h bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung kristallisierte man das Produkt aus  $\text{CHCl}_3$ -Benzol. Ausbeute: 3.12 g. Farblose Nadeln vom Schmp. 164–166 °C und  $[\alpha]_D^{20} -36.0^\circ$  ( $c=0.25$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). MS  $m/z$ : 378.2743 ( $M^+$  für  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_4$ , Ber.  $m/z$  378.2770), 363, 277, 259, 241, 151, 101 (Basis-Peak), 81, 43. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3330, 2950, 2860, 1660, 1385, 1380, 795.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.79 (3H, s), 0.91 (3H, s), 1.04 (3H, s), 1.35 (3H, s), 1.40 (3H, s), 3.38 (1H, tt,  $J=11$  und 3 Hz), 3.50–4.10 (5H), 5.04 (1H, br s).

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Pyridin-Komplex-Oxydation von XIII: Der aus 2 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 20 ml Pyridin bereitete  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Pyridin-Komplex wurde nach und nach mit der Lösung von XIII in 10 ml Pyridin unter Eiskühlung versetzt und eine Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Oxydationsprodukt durch Chromatographie an 20 g Kieselgel (Säulendurchmesser: 3 cm) mit  $\text{CHCl}_3$  und Kristallisation aus EtOAc gereinigt. Ausbeute: 406 mg. Farblose Nadeln (XIV) vom Schmp. 133–134 °C und  $[\alpha]_D^{20} -38.6^\circ$  ( $c=2.00$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). MS  $m/z$ :

374.2413 ( $M^+$  für  $C_{23}H_{34}O_4$ , Ber.  $m/z$ : 374.2457), 359, 273, 101 (Basis-Peak), 55, 43. IR  $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$ : 2975, 2940, 2850, 2650, 1735, 1710, 1385, 1380, 870, 810.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.66 (3H, s), 0.92 (3H, s), 1.23 (3H, s), 1.32 (3H, s), 1.38 (3H, s), 2.85 (1H, dd,  $J=15$  und 2.5 Hz), 3.65–4.15 (3H), 5.22 (1H, br s), 9.70 (1H, s).

Wolff-Kischner-Reduktion von XIV: 300 mg XIV in 6 ml EtOH wurden mit 9 ml Diethylenglykol, 2 ml Hydrazinhydrat und 450 mg KOH versetzt, und der Ansatz wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren von EtOH,  $\text{H}_2\text{O}$  und überschüssigem Hydrazinhydrat wurde weitere 2 h bei 230 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung in 50 ml Eiswasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Eindampfen der mit Wasser gewaschenen und getrockneten Ätherauszüge lieferte 310 mg XV. Farbloses Öl mit  $[\alpha]_D^{20} - 31.9^\circ$  ( $c=5.00$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). MS  $m/z$ : 346.2885 ( $M^+$  für  $C_{23}H_{38}O_2$ , Ber. 346.2872), 331, 245 (Basis-Peak), 137, 101, 81, 69, 43. IR  $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$ : 2940, 1660, 1385, 1375, 850.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.76 (3H, s), 0.83 (3H, s), 0.87 (3H, s), 0.90 (3H, s), 1.34 (3H, s), 1.40 (3H, s), 3.60–4.08 (3H), 5.00 (1H, br s).

Hydrolyse von XV: 250 mg XV in 15 ml EtOH wurden mit 15 ml 6 proz. HCl 30 min. bei Zimmertemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und mit Ethylacetat ausgeschüttelt. Nach dem Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Trocknen und Eindampfen wurde der Rückstand aus Ethylacetat kristallisiert. Ausbeute: 180 mg. Farblose Nadeln (XVI) mit Schmp. 128–129 °C und  $[\alpha]_D^{20} - 19.7^\circ$  ( $c=0.75$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). MS  $m/z$ : 306.2574 ( $M^+$  für  $C_{20}H_{34}O_2$ , Ber.  $m/z$ : 306.2559), 270, 245 (Basis-Peak), 137, 121, 107, 95, 81, 69. IR  $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$ : 3380, 2940, 1660, 840.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.76 (3H, s), 0.84 (3H, s), 0.88 (6H, s), 3.50–3.82 (3H), 5.06 (1H, br s).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 14.9 (q), 18.7 (t), 19.2 (t), 22.2 (q), 22.8 (t), 23.3 (q), 32.9 (t), 33.3 (s), 33.8 (q), 36.4 (t), 37.9 (s), 38.3 (s), 39.3 (t), 42.3 (t), 51.1 (d), 55.0 (d), 63.8 (t), 76.5 (d), 129.3 (d), 138.4 (s).

Isomerisierung des 15(R),16-Dihydroxy-*ent*-pimar-8(14)-ens (XVI): 150 mg XVI wurden wie für VIII beschrieben in 12 ml EtOH und 12 ml 6 proz. HCl 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Chromatographie an 18 g Kieselgel (Säulendurchmesser: 1.5 cm) mit  $\text{CHCl}_3$  getrennt. 19 mg X (kristallisiert aus EtOAc–Benzol) und 70 mg XVII (kristallisiert aus Hexan) wurden erhalten. Es handelt sich bei X um ein 15(R),16-Dihydroxy-*ent*-pimar-8(9)-en, und die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit denen des aus Fumotoshidin A hergestellten Produkts (X) überein.

8,15(R)-Oxydo-*ent*-pimaran (XVII)<sup>8b</sup>: Farblose Nadeln mit Schmp. 100–102 °C und  $[\alpha]_D^{20} + 6.08^\circ$  ( $c=1.48$ , MeOH). MS  $m/z$ : 306.2560 ( $M^+$  für  $C_{20}H_{34}O_2$ , Ber.  $m/z$ : 306.2559), 291, 275 (Basis-Peak), 257, 247, 137, 95, 81, 41. IR  $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$ : 3330, 2960, 2940, 2850, 1045, 1025.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.86 (6H, s), 0.95 (3H, s), 0.98 (3H, s), 3.43–4.02 (3H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 15.1 (q), 18.6 (t), 19.8 (t), 19.8 (t), 22.4 (q), 23.2 (q), 33.2 (t), 33.3 (s), 34.0 (q), 37.3 (s), 38.8 (t), 40.2 (t), 40.9 (s), 42.2 (t), 55.1 (d), 55.4 (d), 55.5 (t), 61.1 (t), 81.2 (s), 89.3 (d).

**Darstellung der Vergleichssubstanz-2 $\beta$ ,15(R),16-Trihydroxy-*ent*-pimar-8(9)-en (XI)**—Tosylat (XVIII) von XIII: 4.0 g XIII in 15 ml Pyridine wurden mit 2.624 g *p*-Toluolsulfonylchlorid versetzt und eine Nacht unter Eiskühlung stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie an 36 g Kieselgel (Säulendurchmesser: 2.5 cm) mit EtOAc– $\text{CHCl}_3$  (5:95) wurden 2.2 g farbloses Öl (XVIII) erhalten.  $[\alpha]_D^{20} - 21.1^\circ$  ( $c=3.58$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). MS  $m/z$ : 517, 456, 431, 413, 342, 322, 302, 259, 241, 151, 133, 101 (Basis-Peak), 91, 43. IR  $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3} \text{ cm}^{-1}$ : 3460, 2950, 1600, 1495, 1470, 1450, 1380, 1375, 1360, 1180, 860, 845. UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}} \text{ nm}$  (log  $\epsilon$ ): 225 (4.62).  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.67 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.99 (3H, s), 1.33 (3H, s), 1.40 (3H, s), 2.45 (3H, s), 3.55 (1H, tt,  $J=11$  und 3 Hz), 3.64–4.20 (5H), 5.04 (1H, br s), 7.32 (2H, d,  $J=8$  Hz), 7.74 (2H, d,  $J=8$  Hz).

Benzylthioäther (XIX) von XVIII: 2.2 g XVIII in 40 ml Dimethylformamid (DMF) wurden mit einer Lösung von Natriumbenzylmercaptid in 20 ml DMF, das aus 2.15 ml Benzylmercaptan ( $d=1.06$ ) und 0.46 g Natrium bereitet wurde, versetzt und bei 100 °C 5 h im trockenen  $\text{N}_2$ -Strom unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie an 35 g Kieselgel (Säulendurchmesser: 3 cm) mit Hexan– $\text{CHCl}_3$  (4:1) wurden 768 mg farbloses Öl (XIX) erhalten.  $[\alpha]_D^{20} - 47.3^\circ$  ( $c=3.02$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). MS  $m/z$ : 484.3002 ( $M^+$  für  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{S}$ , Ber.  $m/z$ : 484.3011), 469, 383, 365, 291, 241, 147, 137, 121, 101 (Basis-Peak), 91, 43.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.65 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.98 (3H, s), 1.35 (3H, s), 1.39 (3H, s), 2.48 (2H, s), 3.30 (1H, tt,  $J=14$  und 4 Hz), 3.50–4.10 (5H), 5.04 (1H, br s), 7.25 (5H, s).

Entschwefelungsreduktion von XIX: 700 mg XIX in 30 ml absol. MeOH wurden mit 3.5 g Raney-Ni (W-2) 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren wurde mit 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Trocknen und Eindampfen wurde der Rückstand ohne Reinigung weiter umgesetzt. Es wurde in 12 ml EtOH gelöst und mit 12 ml 6 proz. HCl bei Zimmertemperatur verrührt. Die Lösung wurde mit 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Trocknen und Eindampfen wurde der Rückstand aus EtOAc–Benzol kristallisiert. Ausbeute: 193 mg. Farblose Nadeln (XX) mit Schmp. 152–154 °C und  $[\alpha]_D^{20} - 25.9^\circ$  ( $c=0.81$ , MeOH). MS  $m/z$ : 322.2484 ( $M^+$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$ , Ber. 322.2508), 261 (Basis-Peak), 243, 135, 121, 107, 81, 43, 41. IR  $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$ : 3380, 2950, 2870, 1660, 1465, 1040, 880, 860.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.80 (3H, s), 0.89 (6H, s), 0.95 (3H, s), 3.44–4.00 (4H), 5.10 (1H, br s).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 15.8 (q), 18.8 (t), 22.5 (t), 23.1 (q), 23.1 (q), 32.8 (t), 33.9 (q), 34.8 (s), 36.3 (t), 37.9 (s), 39.7 (s), 49.1 (t), 51.1 (d), 51.8 (t), 54.4 (d), 63.8 (t), 63.9 (d), 76.4 (d), 129.7 (d), 137.9 (s).

Isomerisierung des 2 $\beta$ ,15(R),16-Trihydroxy-*ent*-pimar-8(14)-ens (XX): Analog der Isomerisierung von XVI wurden 150 mg XX in 6 ml EtOH und 6 ml 6 proz. HCl 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Chromatographie an 15 g Kieselgel (Säulendurchmesser: 1.5 cm) mit MeOH– $\text{CHCl}_3$  (2:98) aufgetrennt. 25 mg

XI (kristallisiert aus EtOAc–Benzol) und 65 mg XXI (kristallisiert aus  $\text{CHCl}_3$ –Hexan) wurden erhalten. Es handelt sich bei XI um ein  $2\beta,15(R),16$ -Trihydroxy-*ent*-pimar-8(9)-en, und die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit denen des aus Fumotoshidin A hergestellten Produkts (XI) überein.

**2 $\beta$ -Hydroxy-8,15(*R*)-oxydo-*ent*-pimaran (XXI)<sup>8b)</sup>**: Farblose Nadeln mit Schmp. 148–150°C und  $[\alpha]_D^{20} -113^\circ$  ( $c = 1.02$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). MS  $m/z$ : 322.2468 ( $M^+$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$ , Ber.  $m/z$  322.2508), 307, 291, 273 (Basis-Peak), 245, 135, 95, 81, 41. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3630, 3430, 2950, 2830, 1460, 1020.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.89 (3H, s), 0.93 (3H, s), 0.96 (3H, s), 1.02 (3H, s), 3.44–4.08 (4H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 16.1 (q), 19.7 (t), 20.0 (t), 23.1 (q), 23.2 (q), 33.2 (t), 34.1 (q), 34.8 (s), 38.7 (t), 38.9 (s), 40.9 (s), 50.0 (t), 51.8 (t), 54.8 (d), 55.0 (t), 55.2 (d), 61.0 (t), 63.5 (d), 81.1 (s), 89.2 (d).

**Oxydation von I mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$** —20 mg I in 4 ml HOAc wurden mit 35 mg  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  versetzt und 40 min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten goß man den Ansatz in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und schüttelte mit EtOAc aus. Der nach Eindampfen der getrockneten organischen Phase zurückgebliebene ölige Rückstand wurde an 8 g Kieselgel (Säulendurchmesser: 1.5 cm) mit  $\text{CHCl}_3$ –EtOAc (3:1) chromatographiert. Kristallisation aus EtOH– $\text{H}_2\text{O}$  ergab 10 mg farblose Nadeln mit Schmp. 78–79°C. Die Verbindung erwies sich nach physikalischen und spektroskopischen Daten als identisch mit Fumotoshidin C(III).

**Oxydation von II mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$** —10 mg II wurden analog der Oxydation von I mit 20 mg  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oxydiert. 5 mg farblose Nadeln mit Schmp. 77°C wurden erhalten, die sich nach physikalischen und spektroskopischen Daten mit Fumotoshidin C (III) identisch erwiesen.

**$\text{NaBH}_4$ -Reduktion von II**—20 mg II in 5 ml EtOH wurden mit 200 mg  $\text{NaBH}_4$  1 h bei Zimmertemperatur verrührt. Die Lösung wurde in 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben und mit EtOAc ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet und eingedampft. 15 mg DC-reines Produkt (XXII) als farbloser Lack fielen an. MS  $m/z$ : 338.2446 ( $M^+$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_4$ , Ber. 338.2457), 320, 289, 277, 259, 121, 105 (Basis-Peak).  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.81 (3H, s), 1.00 (3H, s), 1.07 (3H, s), 1.10 (3H, s), 3.21 (1H, d,  $J = 4$  Hz), 3.3–3.8 (3H, m), 4.10 (1H, q,  $J = 4$  Hz), 5.35 (1H, br m).

**Katalytische Hydrierung von III**—9 mg III in EtOH wurden in Gegenwart von 10% Pd-Kohle 8 h katalytisch hydriert. Nach dem Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an 7 g Kieselgel (Säulendurchmesser: 1.5 cm) mit EtOAc– $\text{CHCl}_3$  (1:9) chromatographiert. 3 mg DC-reines farblores Öl wurden erhalten.  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  und MS waren identisch mit denen von II.

#### Literatur und Anmerkungen

- 1) T. Satake, T. Murakami, Y. Saiki und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 3865 (1983).
- 2) T. Kuraishi, T. Taniguchi, T. Murakami, N. Tanaka, Y. Saiki und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* **31**, 1494 (1983).
- 3) E. Wenkert und B. L. Buckwalter, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4367 (1972).
- 4) J. H. Kim, K. D. Han, K. Yamasaki und O. Tanaka, *Phytochemistry*, **18**, 894 (1979).
- 5) R. C. Cambie, I. E. Burfitt, T. E. Goodwin und E. Wenkert, *J. Org. Chem.*, **40**, 3789 (1975).
- 6) D. Lavie und Y. Shvo, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 966 (1960).
- 7) K. L. Williamson und W. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4623 (1961).
- 8) a) T. Murakami, T. Isa und T. Satake, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 4991; b) E. Wenkert, P. Ceccherelli, M. S. Raju, J. Polonsky und M. Tingoli, *J. Org. Chem.*, **44**, 146 (1979).
- 9) D. Lavie, E. Glotter und Y. Shvo, *Tetrahedron*, **19**, 1377 (1963).
- 10) Eine alternative Möglichkeit ist eine 1,4-Addition des Wasserstoffs. (vgl. (9)); D. Lavie und B. S. Benjaminov, *J. Org. Chem.*, **30**, 607 (1965).
- 11) L. P. Piacenza, K. H. Pegel, L. Phillips und E. S. Waight, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 1004.
- 12) H. T. Cheung und T. C. Yan, *Aust. J. Chem.*, **25**, 2003 (1972).
- 13) Bisher sind keine Angaben über die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten des  $2\beta,3\alpha$ -Dihydroxy-12-oleanensäure-(28)-methylesters zu finden. In diesem Falle nimmt der Ring A eine Twist-Form ein und ist verflacht. Damit sollte sich eine größere Kopplungskonstante für das Proton an C-3 errechnen. (vgl. R. Tschesche, E. Henkel und G. Snatzke, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **676**, 175 (1964); (12)).