

[Chem. Pharm. Bull.
31(5)1494-1501(1983)]

Chemische und Chemotaxonomische Untersuchungen von Filices. XL.¹⁾ Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Microlepia marginata* (PANZER) C. CHR.

TADAYUKI KURAISHI,^a TAKAO TANIGUCHI,^a TAKAO MURAKAMI,^{*,a}
NOBUTOSHI TANAKA,^a YASUHISA SAIKI^b und CHIU-MING CHEN^c

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science University of Tokyo,^a Funakawara-Machi,
Shinjuku-Ku, Tokyo 162, Japan, Department of Pharmaceutical Sciences, Kobe
Gakuin University,^b Arise, Igawatani-Machi, Tarumi-Ku, Kobe 673, Japan
and Department of Chemistry, National Tsing Hua University,^c
Kuang Fu Road, Hsinchu, Taiwan, China

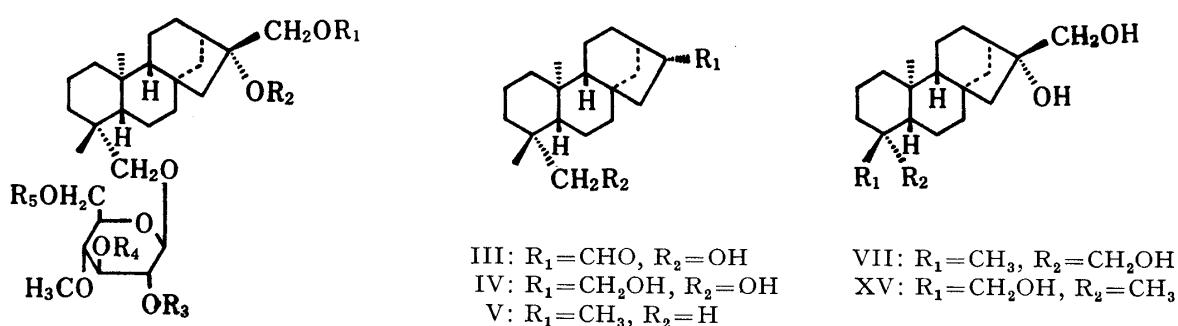
(Eingegangen am 16. September, 1982)

From the fronds of *Microlepia marginata* (PANZER) C. CHR. five new *ent*-kaurane type diterpene glycosides, microlepin(I), 17-O-acetylmicrolepin(VIII), 6'-O-acetylmicrolepin(IX), 4-*epi*-microlepin(X) and 6'-O- α -L-rhamnopyranosyl-4-*epi*-microlepin(XVIII) were isolated and their structures were elucidated by spectroscopic methods and some chemical reactions. Microlepin and 4-*epi*-microlepin possesses the structures 16 α ,17,19-trihydroxy-*ent*-kaurane 19-O- β -(4'-O-methyl)-D-glucopyranoside and 16 α ,17,18-trihydroxy-*ent*-kaurane 18-O- β -(4'-O-methyl)-D-glucopyranoside.

Keywords—*Microlepia marginata*; fern; chemotaxonomy; *ent*-kaurane glycoside; spectroscopic method; chemical reaction

In Fortsetzung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen von Filices haben wir jetzt *Microlepia marginata* (PANZER) C. CHR. (jap. Name: Fumotoshida, Pteridaceae) untersucht und konnten fünf neue *ent*-Kauran-Glykoside isolieren. In der vorliegenden Mitteilung wird über die Strukturaufklärungen der neuen Glykoside (I, VIII, IX, X und XVIII) berichtet.

Glykosid A (I), $C_{27}H_{46}O_8$, stellt farblose Nadeln vom Schmp. 235—236.5°C und $[\alpha]_D^{20}$ —59.0° ($c=1.0$, MeOH) dar. Acetylierung von I mit Essigsäureanhydrid und Pyridin ergab ein Tetraacetat(II) vom Schmp. 195—198°C, dessen IR-Absorptionsbande bei 3450 cm⁻¹ das Vorliegen einer tertiären Hydroxygruppe zeigt. Im Massenspektrum des Tetraacetats(II) fehlen die typischen Fragmente der tetraacetylierten Hexose (m/z 331, 289, 271, 229, 211, 187, 169, 151, 127, 109), aber es treten die Fragmente der entsprechenden um 14 Masseinheiten größeren Masse (m/z 303, 243, 201, 182, 141) auf. Weiterhin erscheint im ¹H-NMR-Spektrum von I ein Singulett (3H) bei δ 3.53 für die Methoxyl-Gruppe. Diese spektroskopischen Daten weisen auf das Vorliegen einer O-Methylhexose hin. Die saure Hydrolyse von I lieferte neben 4-O-Methyl-D-glukose ein Diterpen-Aldehyd(III) vom Schmp. 231—233°C mit der Summenformel $C_{20}H_{32}O_2$, der im ¹H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) ein Aldehyd-Proton bei δ 9.66 (1H, d, $J=1$ Hz) und im IR-Spektrum eine Aldehyd-Absorptionsbande bei 1725 cm⁻¹ zeigt. Bei der $NaBH_4$ -Reduktion bildete sich ein Diol(IV), dessen Ditosylat bei der Behandlung mit Natriumbenzylmercaptozid in Dibenzylthioäther übergeführt wurde. Die Entschwefelungsreduktion des Dibenzylthioäthers lieferte (16R)-*ent*-Kauran(V)²⁾ vom Schmp. 53°C. Andererseits ergab der Smith-Abbau eines Monoacetonids(VI), das bei der Behandlung von I mit konz. H_2SO_4 in Aceton-Lösung gebildet wurde, ein echtes Aglykon(VII) mit der Summenformel $C_{20}H_{34}O_3$ und Schmp. 218—223°C, das in allen physikalischen und spektroskopischen Daten mit denen von 16 α ,17,19-Trihydroxy-*ent*-kauran^{2,3)} übereinstimmte. Damit handelt es sich bei III um (16R)-19-Hydroxy-*ent*-kauran-17-al. Beim Vergleich der ¹³C-NMR (C_5D_5N)-Daten^{4,5)} von I mit denen von VII ist das Signal für C-19 um 9 ppm nach tieferem Feld verschoben. Also ist der Zucker über die Hydroxygruppe am C-19 verbunden.⁶⁾ Die Größe der Kopplungskonstanten ($J=8$ Hz) des anomeren Proton-Signals bei δ 4.16 (1H, d)⁷⁾ deutet auf eine



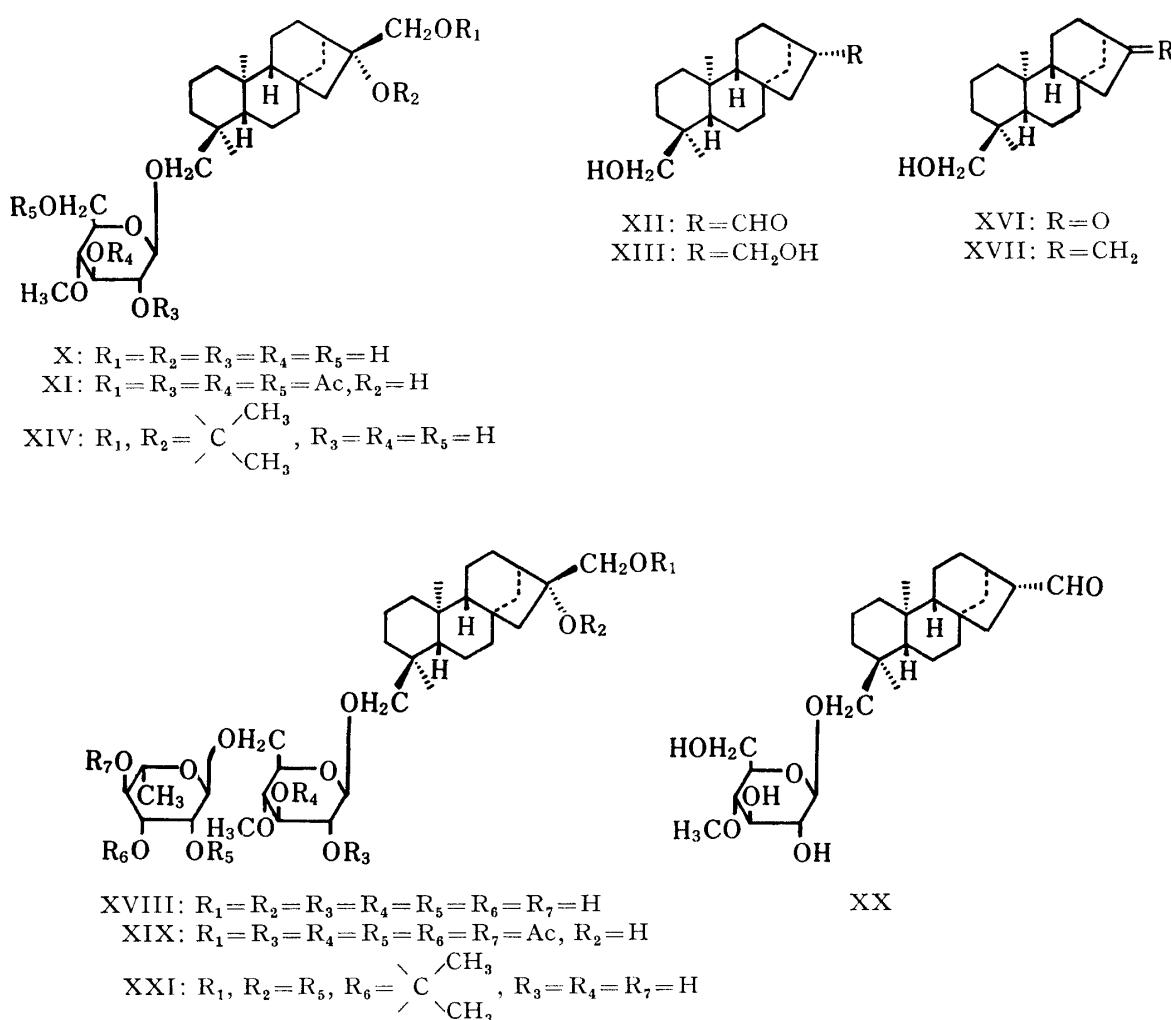
- I: $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=H$
 II: $R_1=R_3=R_4=R_5=Ac$, $R_2=H$
 VI: R_1 , $R_2=\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$, $R_3=R_4=R_5=H$
 VII: $R_1=Ac$, $R_2=R_3=R_4=R_5=H$
 IX: $R_1=R_2=R_3=R_4=H$, $R_5=Ac$

β -Pyranosid-Bindung des Zuckers hin. Somit kommt dem Glykosid A(I) die Struktur eines 16 α ,17,19-Trihydroxy-*ent*-kauran-19-O- β -(4'-O-Methyl)-D-glukopyranosids zu und wir möchten I als Microlepin benzeichnen.⁸⁾

TABELLE I. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen (C_5D_5N , δ) von I, VII, VIII, IX, X, XV, XVIII, Methyl- α -L-rhamnopyranosid (XXII) und Methyl- β -L-rhamnopyranosid (XXIII)

	I	VII	VIII	IX	X	XV	XVIII	XXII	XXIII
C-1	40.6	40.7	40.6	40.5	39.9	40.3	39.9		
C-2	18.7	18.8	18.7	18.4 ^{a)}	18.3 ^{a)}	18.5 ^{a)}	18.4 ^{a)}		
C-3	36.7	36.2	36.8	36.4	36.3	36.0	36.2		
C-4	38.3	39.2	38.3	38.2	37.5	38.1	37.5		
C-5	57.0	57.0	57.0	56.9	49.1	49.3	49.2		
C-6	21.1	21.1	21.1	20.9	20.6	20.5	20.6		
C-7	43.0	43.1	42.9	42.9	41.9	42.2	41.9		
C-8	44.8	44.9	45.0	44.8	44.8	44.8	44.8		
C-9	57.3	57.3	57.1	57.2	56.8	57.2	56.8		
C-10	39.5	39.6	39.5	39.5	39.3	39.4	39.3		
C-11	18.7	18.8	18.7	18.7 ^{a)}	18.7 ^{a)}	18.8 ^{a)}	18.7 ^{a)}		
C-12	26.8	26.7	26.7	26.7	26.8	26.9	26.8		
C-13	46.0	46.0	46.4	45.9	46.0	46.1	46.0		
C-14	37.6	37.7	37.5	37.6	37.8	37.9	37.8		
C-15	53.9	53.9	54.0	53.8	54.0	54.0	54.0		
C-16	81.5	81.5	79.1	81.6	81.5	81.6	81.5		
C-17	66.4	66.4	69.3	66.4	66.4	66.4	66.4		
C-18	28.2	28.0	28.3	28.0	79.4	71.4	79.2		
C-19	73.1	64.1	73.1	72.5	17.9	17.9	17.8		
C-20	18.4	18.6	18.4	18.4	18.4	18.5	18.4		
C-1'	105.1		105.2	104.6	105.2		104.9		
C-2'	75.3		75.4	75.0	75.2		75.5		
C-3'	78.3		78.3	78.0	78.1		78.1		
C-4'	80.6		80.7	81.0	80.6		81.1		
C-5'	77.1		77.2	73.4	77.1		75.0		
C-6'	62.1		62.1	64.3	62.1		67.8		
C-1"						102.3	102.6	102.6	
C-2"						72.2	72.1	72.1	
C-3"						72.7	72.7	75.3	
C-4"						73.9	73.8	73.7	
C-5"						69.7	69.5	73.4	
C-6"						18.7	18.6	18.5	
OCH ₃	60.4		60.4	60.4	60.4		60.3		
COCH ₃		20.8		20.8					
		171.0		170.7					

a) Die Zuordnungen sind eventuell austauschbar.



Glykosid B(VIII), $C_{29}H_{48}O_9$, stellt farblose Nadeln vom Schmp. 113—117°C und $[\alpha]_D^{20} -44.3^\circ$ ($c=0.70$, MeOH) dar. Eine Carbonylbande bei 1710 cm^{-1} im IR-Spektrum und ein Singulett bei $\delta 2.05$ (3H) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_3OD) ließen das Vorhandensein einer Acetylgruppe erkennen. Ferner wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett (2H) bei $\delta 4.12$ gefunden, das den Methylenprotonen einer Acetoxymethylen-Gruppierung zugeordnet werden kann. Im übrigen Bereich ist dieses Spektrum demjenigen von I sehr ähnlich. Durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin lieferte VIII ein Acetat vom Schmp. 195—198°C, das sich als identisch mit Microleptintetraacetat(II) erwies. Demnach ist VIII ein Monoacetat von I und ergab gegenüber I kein Isopropylidenderivat. Also handelt es sich bei VIII um 17-O-Acetylmicrolepin, was durch $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (C_5D_5N) (siehe Tabelle) unterstützt wird, in dem das Signal von C-17 um 2.9 ppm tieffeld und das von C-16 um 2.4 ppm hochfeld im Vergleich zu den entsprechenden Signalen von I verschoben sind.⁹⁾

Glykosid C(IX), $C_{29}H_{48}O_9$, stellt farblose Nadeln vom Schmp. 154—156°C und $[\alpha]_D^{20} -54.3^\circ$ ($c=0.35$, MeOH) dar. Ebenfalls wie im Falle von VIII folgt aus den IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren das Vorliegen einer Acetylgruppe. Durch Acetylierung von IX mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bildete sich Microleptintetraacetat(II). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (C_5D_5N) von IX (siehe Tabelle) werden die Resonanzen der C-Atome 1 bis 20 des Aglykons bei gleichen Werten registriert wie im Falle von I. Hingegen verschieben sich das Signal von C-6' des Zuckers um 2.2 ppm tieffeld und das von C-5' um 3.7 ppm hochfeld im Vergleich mit den entsprechenden von I.⁹⁾ Also handelt es sich bei IX um 6'-O-Acetylmicrolepin.

Glykosid D(X), $C_{27}H_{46}O_8$, farblose Nadeln vom Schmp. 215—217°C und $[\alpha]_D^{20} -42.6^\circ$ ($c=0.5$, MeOH), ergab bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin ein Tetraacetat (XI) vom Schmp. 179—182°C. Die massenspektrometrische Fragmentierung von X erfolgt ganz analog dem Microlepin(I). Bei der sauren Hydrolyse wurden ebenfalls 4-O-Methyl-D-glukose und ein Diterpen-Aldehyd(XII) vom Schmp. 189—191°C mit der Summenformel $C_{20}H_{32}O_2$ erhalten, der sich aber von III durch die 1H -NMR($CDCl_3$)-chemischen Verschiebungen für die Protonen einer tertiären Methylgruppe (δ 0.76) und die einer Hydroxymethylengruppe (δ 3.10 und 3.40) unterscheidet, wobei die beiden nach höherem Feld verschoben sind. Der Aldehyd(XII) ließ sich in gleicher Weise wie im Falle von III über Diol(XIII), Ditosylat und Dibenzylthioäther in (16R)-*ent*-Kauran(V) umwandeln. Andererseits ergab der Smith-Abbau eines Monoacetonids(XIV) von X, das analog zu VI hergestellt wurde, ein Diterpen-Triol(XV) vom Schmp. 209—211°C mit der Summenformel $C_{20}H_{34}O_3$, dessen $NaIO_4$ -Oxydationsprodukt (XVI) durch Wittig-Reaktion in 18-Hydroxy-*ent*-kaur-16-en(XVII)¹⁰⁾ übergeführt werden konnte. Damit handelt es sich bei dem Aldehyd XII um ein 4-Epimer von III, d.h., (16R)-18-Hydroxy-*ent*-kaur-17-al. 18-Hydroxy-*ent*-kaur-16-en(XVII) konnte weiter durch OsO_4 -Oxydation in Triol(XV) zurückübergeführt werden. Es kommt daher dem Triol(XV) die Struktur eines 16 α ,17,18-Trihydroxy-*ent*-kauran zu, was durch ^{13}C -NMR-Spektrum (C_5D_5N) (siehe Tabelle) unterstützt wird. Ein Quartett bei δ 17.9 und ein Triplet bei δ 71.4, die jeweils dem C-Atom der geminalen Methyl- und Hydroxymethylen-Gruppe an C-4 zugeordnet werden können, liegen in guter Übereinstimmung mit denen von Dehydroabietol.^{5,11)} Im ^{13}C -NMR-Spektrum (C_5D_5N) von X ist das Signal für C-18 um 8.0 ppm im Vergleich zu dem für C-18 des Triols(XV) nach tieferem Feld verschoben.⁶⁾ Im 1H -NMR-Spektrum (CD_3OD) von X findet sich ein Dublett bei δ 4.12, das dem anomeren Proton des Zuckers zugeordnet werden kann, und die Kopplungskonstante ($J=8$ Hz) weist auf eine β -Pyranosid-Bindung hin. Aus diesen Daten läßt sich für X die Struktur eines 16 α ,17,18-Trihydroxy-*ent*-kauran-18-O- β -(4'-O-methyl)-D-glukopyranosids herleiten, und wir möchten Glykosid D(X) als 4-*epi*-Microlepin bezeichnen.

Glykosid E(XVIII), $C_{33}H_{56}O_{12}$, farblose Nadeln vom Schmp. 153—155°C und $[\alpha]_D^{20} -46.7^\circ$ ($c=0.75$, MeOH), ergab bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin ein Hexaacetat(XIX) vom Schmp. 104—107°C. Bei der sauren Hydrolyse mit 10% HCl-MeOH (1:1) lieferte XVIII neben Diterpen-Aldehyd XII als Zucker 4-O-Methyl-D-glukose und L-Rhamnose im Verhältnis 1:1. Bei der partiellen Hydrolyse mit 5% HCl-MeOH (1:1) ergab XVIII L-Rhamnose und ein Glykosid(XX) von XII mit Schmp. 185—187°C, das ebenfalls aus X gewonnen wurde. Weiter ergab der Smith-Abbau des Diacetonids(XXI) von XVIII, das sich in üblicher Weise bildete, das Diterpen-Triol(XV). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß es sich bei XVIII um ein Rhamnosid von 4-*epi*-Microlepin handelt. Im Massenspektrum von XIX fehlt das Triacetyl-4-O-methyl-D-glukosyloxonium-Ion (m/z 303 für $C_{13}H_{19}O_8$), aber es finden sich das Triacetylramnosyloxonium-Ion (m/z 273.0955 für $C_{12}H_{17}O_7$) sowie das Triacetylramnosyldiacetyl-4-O-methyl-D-glukosyloxonium-Ion (m/z 533.1851 für $C_{23}H_{33}O_{14}$), so daß die beiden Zucker in XVIII als Disaccharid vorliegen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (C_5D_5N) (siehe Tabelle) erleidet das Signal von C-6' des 4-O-Methyl-D-glukosylrests im Vergleich zu den entsprechenden von X eine Tieffeldverschiebung um 5.7 ppm und das von C-5' eine Hochfeldverschiebung um 2.1 ppm. Somit ist die Rhamnose an C-6' des 4-*epi*-Microlepins(X) gebunden.⁶⁾ Weiterhin stehen die chemischen Verschiebungen der C-Atome für den Rhamnosylrest in besserer Übereinstimmung mit den Literaturangaben⁶⁾ für Methyl- α -L-rhamnopyranosid als für Methyl- β -L-rhamnopyranosid. Daraus ergibt sich für das Glykosid E(XVIII) die Struktur eines 6'-O- α -L-Rhamnopyranosyl-4-*epi*-microlepins.

Dieses Mal konnten wir nicht das Auftreten von 16-*epi*-Microlepin nachweisen, das in der vorliegenden Mitteilung⁸⁾ als Inhaltsstoff derselben Pflanze genannt wurde.

Experimenteller Teil

Betreffend Geräte und Technik siehe frühere Mitteilungen dieser Reihe.¹⁾

Isolierung der Inhaltsstoffe—2000 g oberirdische Teile von *Microlepia marginata* (PANZER) C. CHR., die Ende Juli in Owase/Mie-Präfektur gesammelt worden waren, wurden mit MeOH ($6\text{ l} \times 3$) 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 CHCl₃/MeOH steigender Polarität säulenchromatographiert, wobei die folgenden fünf Eluatfraktionen A, B, C, D und E aufgefangen wurden, die jeweils mit CHCl₃, CHCl₃/MeOH (95: 5), CHCl₃/MeOH (9: 1), CHCl₃/MeOH (8: 2) und CHCl₃/MeOH (7: 3) eluiert wurden. Fraktion C wurde nach dem Eindampfen weiter an Kieselgel (10 g) mit CH₃COOEt/CHCl₃ (7: 3) chromatographiert und die hierbei erhaltene Hauptzone wurde der Säulenchromatographie an 6 g Kieselgel mit MeOH/CHCl₃ (8: 92) unterworfen. Der Eindampfrückstand ergab nach Umkristallisieren 200 mg Glykosid B (VIII). Die Mutterlauge lieferte nach zweifacher präparativer Dünnsschichtchromatographie mit CH₃COOEt als Laufmittel 10 mg Glykosid C (IX). Fraktion D ergab nach der Rechromatographie an Kieselgel (120 g) mit MeOH/CHCl₃ (2: 8) 3.5 g Glykosid A (I). Die weitere Chromatographie der Mutterlauge an Kieselgel (80 g) mit MeOH/CH₃COOEt (3: 97) ergab 1 g Glykosid D (X). Fraktion E wurde nach dem Eindampfen in 80 ml MeOH gelöst und zwischen 80 ml CHCl₃ und 60 ml H₂O aufgeteilt. Die wässrige Schicht wurde nach dem Eindampfen an Kieselgel (80 g) mit MeOH/CHCl₃ (1: 3) chromatographiert und die dabei erhaltene Hauptzone ergab 500 mg Glykosid E (XVIII).

Glykosid A (Microlepin, I)—Farblose Nadeln aus MeOH. Schmp. 235—236.5°C und $[\alpha]_D^{20} - 59.0^\circ$ ($c = 1.0$, MeOH). FD-MS m/z : 499 (M+H)⁺, 521 (M+Na)⁺. C₂₇H₄₆O₈: Ber. C, 65.03; H, 9.30; Gef. C, 64.56; H, 9.20. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3420, 2920, 1420, 1110, 1050. MS m/z : 480 (M⁺—H₂O), 467, 431, 304, 291, 286, 273, 87 (Basis-Peak). ¹H-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 0.98 (3H, s), 1.03 (3H, s), 3.53 (3H, s), 4.16 (1H, d, $J = 8$ Hz), 3.0—3.8 (9H), 4.05 (1H, d, $J = 10$ Hz).

Tetraacetat(II) von I—30 mg I in 1 ml Pyridin wurden mit 1 ml Ac₂O auf übliche Weise acetyliert. Farblose Nadeln aus MeOH. Schmp. 195—198°C und $[\alpha]_D^{20} - 45.3^\circ$ ($c = 0.75$, CHCl₃). C₃₅H₅₄O₁₂: Ber. C, 63.04; H, 8.16. Gef. C, 62.75; H, 8.50. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3540, 2930, 1724, 1365, 1240, 1050. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ : 0.88 (3H, s), 1.00 (3H, s), 2.00 (3H, s), 2.08 (3H, s), 2.10 (6H, s), 3.10—3.52 (2H), 3.45 (3H, s), 3.90 (1H, d, $J = 8$ Hz), 4.20 (2H, s), 4.1—5.4 (6H). MS m/z : 648 (M⁺—H₂O), 588 (M⁺—H₂O—CH₃COOH), 303.1076 (C₁₃H₁₉O₈, Ber. 303.1080), 286, 273, 243.0897 (C₁₁H₁₅O₆, Ber. 243.0869), 201.0806 (C₉H₁₃O₅, Ber. 201.0763), 183.0677 (C₉H₁₁O₄, Ber. 183.0657), 141.0526 (C₇H₉O₃, Ber. 141.0552).

Saure Hydrolyse von I—200 mg I in 20 ml MeOH wurden mit 20 ml 10% HCl 6 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit 100 ml H₂O verdünnt. Die Lösung wurde mit CH₃COOEt ausgeschüttelt. Nach dem Waschen, Trocknen und Eindampfen wurde der Rückstand aus MeOH kristallisiert. 20 mg III wurden erhalten. Schmp. 231—233°C und $[\alpha]_D^{20} - 94.0^\circ$ ($c = 0.5$, CHCl₃). MS m/z : 304.2399 (M⁺ für C₂₀H₃₂O₂, Ber. 304.2402), 291, 286, 273, 177 (Basis-Peak). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3450, 2930, 2860, 1725, 1625, 1100, 1050. ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 0.95 (3H, s), 0.98 (3H, s), 3.43 (1H, d, $J = 11$ Hz), 3.71 (1H, d, $J = 11$ Hz), 9.58 (1H, d, $J = 1.5$ Hz). Die wässrige Schicht wurde mit BaCO₃ neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren und anschließendem Eindampfen wurde der Rückstand an Kieselgel mit CHCl₃/MeOH (5: 1) säulenchromatographiert. 30 mg Öl von $[\alpha]_D^{20} + 73.5^\circ$ ($c = 0.75$, H₂O) wurden erhalten, die nach Trimethylsilylierung gaschromatographisch identifiziert wurden. Retentionszeit von TMS-4-O-methyl-D-glukose: 10.0, 13.9, 15.2 und 16.8 min. (2 m-Glassäule (I.D. 2.6 mm) mit 1.5% SE-30 auf Chromosorb W, Säulentemp. 170°C, Träger-Gas N₂, Durchflußgeschwindigkeit: 40 ml/min).

NaBH₄-Reduktion von III—Die Lösung von 45 mg III in 3 ml EtOH wurde mit 12 mg NaBH₄ versetzt und 1 h bei Zimmertemperatur gerührt. Das Filtrat wurde nach dem Eindampfen an Kieselgel (6 g) mit CHCl₃ und CHCl₃/MeOH (95: 5) säulenchromatographiert. Die mit CHCl₃/MeOH (95: 5) eluierten Fraktionen wurden nach dem Eindampfen aus C₆H₆ kristallisiert, wobei 30 mg farblose Nadeln (IV) vom schmp. 180—181°C und $[\alpha]_D^{20} - 66.0^\circ$ ($c = 0.5$, CH₃OH) erhalten wurden. MS m/z : 306 (M⁺), 275 (Basis-Peak), 257, 123. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ : 0.95 (3H, s), 0.99 (3H, s), 3.39 (2H, d, $J = 8$ Hz), 3.43 (1H, d, $J = 11$ Hz), 3.73 (1H, d, $J = 11$ Hz). Diese physikalischen und spektroskopischen Daten waren identisch mit denen von 17 α ,19-Dihydroxy-ent-kauran.²⁾

Ditosylat von IV—Die Lösung von 23 mg IV in 5 ml Pyridin wurde mit 57 mg p-Tosylchlorid versetzt und 15 h bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 35 mg Ditosylat erhalten. Farblose Nadeln aus EtOH. Schmp. 148°C und $[\alpha]_D^{20} - 45.0^\circ$ ($c = 0.5$, MeOH). ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ : 0.81 (3H, s), 0.88 (3H, s), 2.40 (6H, s), 3.74 (2H, d, $J = 8$ Hz), 3.75 (1H, d, $J = 10$ Hz), 4.08 (1H, d, $J = 10$ Hz), 7.22 (4H, d, $J = 8$ Hz), 7.70 (4H, d, $J = 8$ Hz). Diese physikalischen und spektroskopischen Daten waren in Übereinstimmung mit den Literaturangaben.²⁾

Dibenzylthioäther von IV—62 mg Ditosylat in 2 ml Dimethylformamid (DMF) wurden mit 3 m einer Lösung von Natriumbenzylmercaptozid in 20 ml DMF, das aus 2.48 g Benzylmercaptan und 0.46 g Natrium bereitet wurde, versetzt und bei 100°C 5 h unter trockenem N₂-Strom unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 60 ml 5% KOH gegeben und mit Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Phase wurde nach der Reihe mit 5% KOH, 5% HCl, 8% NaHCO₃ und H₂O gewaschen und über

Na_2SO_4 getrocknet. Der Rückstand der Äther-Phase wurde an Al_2O_3 (20 g) mit *n*-Hexan säulenchromatographisch gereinigt und aus MeOH kristallisiert. Schmp. 75—77°C, 89—90°C und $[\alpha]_D^{25} - 80.0^\circ$ ($c = 2.0$, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) δ : 0.85 (3H, s), 0.90 (3H, s), 2.32 (2H, d, $J = 8$ Hz), 2.37 (1H, d, $J = 12$ Hz), 2.58 (1H, d, $J = 12$ Hz), 3.61 (2H, s), 3.64 (2H, s). Diese Daten waren in Übereinstimmung mit den Literaturangaben.²⁾

Entschwefelungsreduktion des Dibenzylthioäthers—20 mg Dibenzylthioäther in 2 ml EtOH wurden mit 200 mg Raney-Ni (W-2) 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren wurde mit 20 ml H_2O versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Schicht wurde mit H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand an Al_2O_3 (15 g) mit *n*-Hexan säulenchromatographiert. Die mit *n*-Hexan eluierten Fraktionen wurden nach dem Eindampfen aus MeOH kristallisiert. Farblose Nadeln (V) vom Schmp. 53—56°C und $[\alpha]_D^{25} - 76.7^\circ$ ($c = 0.5$, CHCl_3). MS m/z : 274.2650 (M^+ für $\text{C}_{20}\text{H}_{34}$, Ber. 274.2660), 259, 231, 123 (Basis-Peak). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) δ : 0.80 (3H, s), 0.85 (3H, s), 0.95 (3H, d, $J = 3$ Hz), 1.00 (3H, s). Diese physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Literaturangaben²⁾ von (16*R*)-*ent*-Kauran überein.

Monoacetonid(VI) von I—300 mg I in 100 ml absol. Aceton wurden mit 3 Tropfen konz. H_2SO_4 einen Tag bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Lösung wurde dann mit 5% Na_2CO_3 -Lösung neutralisiert und soweit eingeengt bis sich eine Trübung zeigte. Dann gab man 50 ml H_2O hinzu, extrahierte dreimal mit CH_3COOEt , trocknete mit Na_2SO_4 , destillierte das Lösungsmittel ab und kristallisierte den Rückstand aus MeOH. Farblose Nadeln vom Schmp. 217—219°C. m/z : 538.3510 (M^+ für $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_8$, Ber. 538.3506), 523, 347, 329, 287, 273, 269, 255, 123, 109.

Smith-Abbau von VI—Eine Lösung von 160 mg Monoacetonid (VI) in 120 ml MeOH wurde mit 320 mg NaIO_4 in 40 ml H_2O versetzt und 20 h bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Lösung wurde auf 40 ml eingeengt und mit CH_3COOEt extrahiert. Die CH_3COOEt -Auszüge wurden nach dem Waschen zur Trockne gebracht und der Rückstand in 20 ml MeOH mit 230 mg NaBH_4 30 min bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurde mit 2% H_2SO_4 auf pH 2 angesäuert und 4 h unter Eiskühlung weitere 14 h bei Zimmertemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und auf 10 ml eingeengt, nachfolgend mit 20 ml H_2O versetzt, anschließend mit Essigester ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Auszüge wurde das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand aus Essigester/*n*-Hexan kristallisiert. Man erhielt 75 mg 16*α*,17,19-Trihydroxy-*ent*-kauran (VII). Schmp. 218—223°C (Lit. Schmp. 225—230°C,³⁾ 224—226°C²⁾) und $[\alpha]_D^{20} - 33.5^\circ$ ($c = 1.0$, MeOH) (Lit. $[\alpha]_D^{20} - 30.5^\circ$ ($c = 1.0$, EtOH),³⁾ $[\alpha]_D^{20} - 38^\circ$ ($c = 3.0$, EtOH)²⁾). $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 1.03 (3H, s), 1.19 (3H, s), 3.62, 3.98 (je 1H, d, $J = 11$ Hz, C(19) H_2OH), 4.01, 4.10 (je 1H, $J = 11$ Hz, C(17) H_2OH).

Glykosid B (17-O-Acetylmicrolepin, VIII)—Farblose Nadeln aus MeOH. Schmp. 113—117°C und $[\alpha]_D^{20} - 44.3^\circ$ ($c = 0.7$, MeOH). $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_9$: Ber. C, 64.42; H, 8.95. Gef. C, 64.15; H, 8.60. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3420, 1710, 1278, 1075, 1030. MS: m/z : 522 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 480, 462, 346, 315, 304, 291, 286, 273, 87 (Basis-Peak). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3OD) δ : 0.98 (3H, s), 1.05 (3H, s), 2.05 (3H, s), 3.53 (3H, s), 4.12 (1H, d, $J = 8$ Hz), 4.15 (2H, s), 3.0—3.8 (8H).

Acetylierung von VIII—20 mg VIII wurden mit 1 ml Pyridin und 1 ml Ac_2O auf übliche Weise acetyliert. 15 mg farblose Nadeln vom Schmp. 196—198°C. Nach IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Vergleich identisch mit Microlepintetraacetat (II).

Glykosid C (6'-O-Acetylmicrolepin, IX)—Farblose Nadeln aus MeOH/*n*-Hexan. Schmp. 154—156°C und $[\alpha]_D^{20} - 54.3^\circ$ ($c = 0.35$, MeOH). $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_9$: Ber. C, 64.42; H, 8.95. Gef. C, 64.51; H, 8.80. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3380 (verbreitert), 2940, 1745, 1450, 1373, 1245, 1115, 1050. MS m/z : 522 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 509, 375, 287, 273, 87 (Basis-Peak). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3OD) δ : 0.98 (3H, s), 1.05 (3H, s), 2.06 (3H, s), 3.53 (3H, s), 4.15 (1H, d, $J = 8$ Hz), 3.0—4.0 (10 H).

Acetylierung von IX—5 mg IX wurden mit Pyridin und Ac_2O auf übliche Weise acetyliert. Farblose Nadeln vom Schmp. 195—197°C. Nach IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Vergleich identisch mit Micolepintetraacetat(II).

Glykosid D (4-*epi*-Microlepin, X)—Farblose Nadeln aus MeOH. Schmp. 215—217°C und $[\alpha]_D^{20} - 42.6^\circ$ ($c = 0.5$, MeOH). FD-MS m/z : 498 (M^+), 499 ($M + \text{H}$)⁺, 521 ($M + \text{Na}$)⁺. $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_8$: Ber. C, 65.03; H, 9.30. Gef. C, 65.29; H, 9.37. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3340, 2920, 1420, 1140, 1055. MS m/z : 480 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 467, 431, 304, 291, 286, 273, 71 (Basis-Peak). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3OD) δ : 0.78 (3H, s), 1.06 (3H, s), 3.50 (3H, s), 4.12, (1H, d, $J = 8$ Hz), 3.1—3.8 (10 H).

Saure Hydrolyse von X—X wurde in gleicher Weise, wie für I beschrieben, hydrolysiert. Aus 150 mg X wurden 25 mg Diterpen-Aldehyd (XII) und 4-*O*-Methyl-*D*-glukose, die nach Trimethylsilylierung durch GLC nachgewiesen wurde, erhalten. Schmp. 189—191°C und $[\alpha]_D^{20} - 93.8^\circ$ ($c = 0.75$, CHCl_3). MS m/z : 304.2417 (M^+ für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$, Ber. 304.2402), 286, 273, 255, 123. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) δ : 0.76 (3H, s), 1.04 (3H, s), 3.10, 3.40 (je 1H, d, $J = 11$ Hz), 9.61 (1H, d, $J = 1.5$ Hz).

Tetraacetat (XI) von X—Farblose Nadeln aus MeOH. Schmp. 179—182°C und $[\alpha]_D^{20} - 43.7^\circ$ ($c = 0.75$, CHCl_3). $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{O}_{12}$: Ber. C, 63.04; H, 8.16. Gef. C, 62.67; H, 8.00. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) δ : 0.73 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.99 (3H, s), 2.05 (3H, s), 2.08 (6H, s), 3.0—3.9 (3H), 3.39 (3H, s), 4.0—4.5 (5H), 4.6—5.3 (3H). MS m/z : 648 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 588 ($M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$), 303.1066 ($\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_8$, Ber. 303.1080), 286, 273, 272, 243, 201.

NaBH₄-Reduktion von XII—XII wurde in gleicher Weise, wie für III beschrieben, reduziert. Aus 100 mg XII wurden 65 mg 17 α ,18-Dihydroxy-*ent*-kauran (XIII) erhalten. Farblose Nadeln aus C₆H₆. Schmp. 157—158°C und $[\alpha]_D^{18}$ —65.0° ($c=0.9$, MeOH). MS m/z : 306.2558 (M⁺ für C₂₀H₃₄O₂, Ber. 306.2559). ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 0.74 (3H, s), 1.04 (3H, s), 3.08, 3.39 (je 1H, d, $J=11$ Hz), 3.37 (2H, d, $J=8$ Hz).

Ditosylat von XIII—Die Ausbeute betrug 70 mg aus 60 mg XIII. Farblose Nadeln aus MeOH. Schmp. 103—105°C und $[\alpha]_D^{17}$ —47.0° ($c=0.6$, CHCl₃). ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ : 0.73 (3H, s), 0.96 (3H, s), 2.45 (6H, s), 3.46, 3.69 (je 1H, d, $J=10$ Hz), 3.77 (2H, d, $J=8$ Hz), 7.31, 7.73 (je 4H, d, $J=8$ Hz).

Dibenzylthioäther von XIII—Die Ausbeute betrug 20 mg aus 60 mg Ditosylat. Schwach gelbes Öl. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ : 0.81 (3H, s), 0.96 (3H, s), 2.22, 2.47 (je 1H, d, $J=12$ Hz), 2.35 (2H, d, $J=8$ Hz), 3.62 (2H, s), 3.66 (2H, s).

Entschwefelungsreduktion des Dibenzylthioäthers—7 mg (16*R*)-*ent*-Kauran wurden aus 20 mg Dibenzylthioäther erhalten.

Monoacetonid (XIV) von X—Farblose Nadeln vom Schmp. 194—197°C aus MeOH. MS m/z : 538.3500 (M⁺ für C₃₀H₅₀O₈, Ber. 538.3506), 523, 347, 329, 287, 273, 269, 255.

Smith-Abbau von XIV—10 mg XV wurde aus 38 mg XIV erhalten. Farblose Nadeln aus CH₃COOEt. Schmp. 209—211°C und $[\alpha]_D^{20}$ —42.4° ($c=0.33$, MeOH). C₂₀H₃₄O₃: Ber. C, 74.49; H, 10.63. Gef. C, 74.51; H, 10.70. ¹H-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 0.84 (3H, s), 1.07 (3H, s), 3.31, 3.63 (je 1H, d, $J=11$ Hz), 4.01, 4.10 (je 1H, d, $J=11$ Hz).

NaIO₄-Oxydation von XV—Eine Lösung von 35 mg XV in 20 ml MeOH wurde mit 110 mg NaIO₄ in 8 ml H₂O versetzt und 12 h bei Zimmertemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 ml H₂O verdünnt und von MeOH befreit. Die CH₃COOEt-Auszüge wurden gewaschen, getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt und aus CH₃COOEt umkristallisiert. 23 mg XVI wurden erhalten. Farblose Nadeln vom Schmp. 211—213°C. $[\alpha]_D^{24}$ —51.3° ($c=0.55$, CHCl₃). ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ : 0.79 (3H, s), 1.14 (3H, s), 3.12 (1H, d, $J=11$ Hz), 3.43 (1H, d, $J=11$ Hz). MS m/z : 290.2346 (M⁺ für C₁₉H₃₀O₂, Ber. 290.2346), 259, 123, 109, 97. ¹³C-NMR (C₅D₅N) δ : 220.7(s), 71.4(t), 55.2(t), 55.0(d), 49.1(d), 48.1(d), 42.4(s), 40.7(t), 40.2(t), 39.4(s), 38.0(s), 37.5(t), 35.9(t), 29.8(t), 19.2(t), 18.7(t), 18.6(q), 18.4(t), 18.0(q). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3480, 1730, 1450, 1065.

Wittig-Reaktion von XVI—404 mg Triphenylphosphoniummethyljodid wurden in 10 ml absol. THF unter Zusatz von 112 mg *tert*-BuOK 10 min im N₂-Strom bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend versetzte man mit einer Lösung von 70 mg XVI in 2 ml THF und rührte 4 h bei Zimmertemperatur. Das Reaktionsgemisch wurde zwischen 100 ml Äther und 20 ml H₂O aufgeteilt. Die Äther-Schicht wurde gewaschen und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule mit CHCl₃/n-Hexan gereinigt und aus n-Hexan kristallisiert. 49 mg 18-Hydroxy-*ent*-kaur-16-en (XVII). Farblose Nadeln vom Schmp. 109—110°C und $[\alpha]_D^{21}$ —80.0° ($c=0.8$, CHCl₃). ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ : 0.78 (3H, s), 1.08 (3H, s), 3.11 (1H, d, $J=11$ Hz), 3.41 (1H, d, $J=11$ Hz), 4.77 (2H, verbreit.s). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 3640, 3060, 1655, 1445, 1030, 880. Diese Daten waren in Übereinstimmung mit den Literaturangaben.⁶⁾

OsO₄-Oxidation von XVII—Zu einer Lösung von 44 mg XVII in 10 ml absol. Äther wurden 50 mg OsO₄ in 0.5 ml Pyridin gegeben und 14 h bei Zimmertemperatur gerührt. Der Reaktionsansatz wurde nach dem Abdestillieren des Äthers mit einer Mischung von 180 mg NaHSO₃, 3 ml H₂O und 3 ml Pyridin versetzt und 40 min bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Verdünnen mit 10 ml H₂O wurde es mit CH₃COOEt aufgenommen. Die CH₃COOEt-Schicht wurde nacheinander mit H₂O, 5% HCl, H₂O, gesättigter NaHCO₃-Lösung und H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus CH₃COOEt kristallisierten farblose Nadeln vom Schmp. 209—211°C und $[\alpha]_D^{22}$ —46.4° ($c=0.625$, MeOH). Alle physikalischen und spektroskopischen Daten waren mit denen von XV identisch.

Glykosid E (6'-O- α -L-Rhamnopyranosyl-4-*epi*-microlepin, XVIII)—Farblose Nadeln aus MeOH/H₂O. Schmp. 153—155°C und $[\alpha]_D^{20}$ —46.7° ($c=0.75$, MeOH). FD-MS m/z : 644 (M⁺), 645 (M+H)⁺, 667 (M+Na)⁺. C₃₃H₅₆O₁₂: Ber. C, 61.47; H, 8.75. Gef. C, 61.09; H, 8.46. MS m/z : 626 (M⁺—H₂O), 467, 304, 291, 286, 273, 71 (Basis-Peak). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3450, 2920, 1150, 1110, 1050. ¹H-NMR (60 MHz, CD₃OD) δ : 0.78 (3H, s), 1.06 (3H, s), 1.23 (3H, d, $J=8$ Hz), 3.52 (3H, s), 4.08 (1H, d, $J=8$ Hz), 3.1—3.9 (15H).

Hexaacetat (XIX) von XVIII—Farblose Nadeln aus MeOH. Schmp. 104—107°C und $[\alpha]_D^{23}$ —45.8° ($c=0.96$, CHCl₃). C₄₅H₆₈O₁₈: Ber. C, 60.25; H, 7.64. Gef. C, 60.70; H, 7.60. MS m/z : 878 (M⁺—H₂O), 818 (M⁺—H₂O—CH₃COOH), 533.1851 (C₂₃H₃₃O₁₄, Ber. 533.1870), 286, 273.0955 (C₁₂H₁₇O₇, Ber. 273.0974), 272, 244, 213, 171, 153. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ : 0.72 (3H, s), 1.00 (3H, s), 1.18 (3H, d, $J=6$ Hz), 1.98 (6H, s), 2.05 (9H, s), 2.11 (3H, s), 3.0—3.9 (6H), 3.40 (3H, s), 4.1—4.5 (4H), 4.6—5.4 (6H).

Saure Hydrolyse von XVIII—50 mg XVIII in 20 ml MeOH wurden mit 20 ml 10% HCl versetzt und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Neben 10 mg Diterpen-Aldehyd (XII) wurden 4-O-Methyl-D-glukose und L-Rhamnose ($[\alpha]_D^{20}$ +10.0° ($c=0.3$, H₂O)) erhalten, die nach Trimethylsilylierung gaschromatographisch nachgewiesen wurden. Retentionszeit von TMS-4-O-Methyl-D-glukose: 10.0 13.9, 15.2, und 16.8 min. Retentionszeit von L-Rhamnose: 8.3, 11.0 min (2m-Glassäule (I.D. 2.6 mm) mit 1.5% SE-30 auf Chromosorb W, Säulentemperatur 170°C, Träger-Gas N₂, Durchflußgeschwindigkeit 40 ml/min).

Partielle Hydrolyse von XVIII—Eine Lösung von 50 mg XVIII in 20 ml MeOH wurde unter Zusatz von 20 ml 5% HCl 30 min unter Rückfluß erhitzt und anschließend in 100 ml H₂O gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit CH₃COOEt extrahiert. Nach dem Waschen, Trocknen und Eindampfen wurde

der Rückstand an Kieselgel (50 g) mit MeOH/CHCl₃ (1: 9) säulenchromatographiert. 10 mg XX wurden erhalten. Farblose Nadeln aus MeOH. Schmp. 185—187°C und $[\alpha]_D^{20} = -47.5^\circ$ ($c=0.7$, MeOH). C₂₇H₄₄O₇ Ber. C, 67.47; H, 9.23. Gef. C, 67.20; H, 9.05. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3340, 2920, 1725, 1420, 1140, 1055. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) δ : 0.79 (3H, s), 1.07 (3H, s), 3.50 (3H, s), 4.12 (1H, d, $J=8$ Hz), 9.66 (1H, d, $J=1$ Hz).

Diacetonid (XXI) von XVIII—Farblose Nadeln vom Schmp. 202—204°C aus MeOH. MS m/z : 724 (M⁺), 709, 329, 287, 273, 269, 255, 187 (Basis-Peak), 123, 109.

Smith-Abbau von XXI—59 mg XV wurden aus 220 mg XXI erhalten.

Danksagung Für die Förderung eines Teils dieser Arbeit sei dem Ministerium für Erziehung-Grant-in-Aid for Scientific Research 1981 (No. 56570731)—gedankt.

Literatur und Anmerkung

- 1) N. Tanaka, T. Satake, A. Takahashi, M. Mochizuki, T. Murakami, Y. Saiki, J.-Z. Yang und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 3640 (1982).
- 2) C.A. Henrick und P.R. Jefferies, *Aust. J. Chem.*, **17**, 915 (1964).
- 3) L. Canonica, F. Orsini, F. Pelizzoni, G. Ferrari und V. Vecchietti, *Gazetta Chimica Italiana*, **106**, 889 (1976).
- 4) A.G. Gonzalez, B.M. Fraga, M.G. Hernandez und J.R. Hanson, *Phytochemistry*, **20**, 846 (1981).
- 5) G.C. Levy, "Topics in Carbon-13-NMR-Spectroscopy," Vol. 2, S. 99, Wiley-Interscience, New York, 1976.
- 6) O. Tanaka, R. Kasai und M. Suzuo, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 175.
- 7) Das anomeriche Proton der 4-O-Methyl-D-glukose in allen 5 Glykoside (I, VIII, IX, X und XVIII) absorbiert im ¹H-NMR-Spektrum zwischen δ 4.08—4.16. Diese Zuordnung ist durch selektive Entkopplung im ¹³C-NMR-Spektrum, in dem das anomeriche C-Atom eindeutig zugeordnet werden kann, festgelegt worden.
- 8) N. Tanaka, M. Hasegawa, T. Murakami, Y. Saiki und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 2891 (1976).
- 9) O. Tanaka, Abstract of Papers, 21st Meeting of Kanto Branch, Pharmaceutical Society of Japan, Tokyo, 1977, S. 33.
- 10) a) A.G. Gonzalez, B.M. Fraga, M.G. Hernandez und J.G. Luis, *Phytochemistry*, **12**, 2721 (1973); b) S. Uto, *J. Sci. Hiroshima University, Ser. A*, **43**, 97 (1979).
- 11) E. Wenkert und B.L. Buckwalter, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4367 (1972).