

[Chem. Pharm. Bull.
32(12)4883—4892(1984)]

Chemische und Chemotaxonomische Untersuchungen der Pterophyten. LII.¹⁾ Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Scypholepia hookeriana* J. SM.

TADAYUKI KURAISHI,^a KATSUMI NINOMIYA,^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, Nishi-ku, Kobe
673, Japan and Department of Chemistry, National Tsing Hua
University,^c Kuang Fu Road, Hsinchu, Taiwan, China*

(Eingegangen am 20. April 1984)

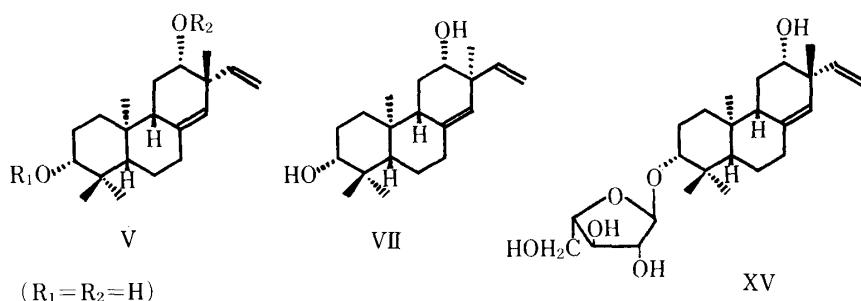
The fronds of *Scypholepia hookeriana* J. SM. (*Microlepia hookeriana* (WALL.) PRESL) afforded four oligoglycosides of a new *ent*-pimarane-type diterpene, which were named hookerosides A (I), B (II), C (III) and D (IV). The structures were elucidated by means of chemical reactions and spectroscopic methods to be 3α -[*O*-(3-*O*-methyl)- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- α -L-arabinofuranosyloxy]-12 α -[(3-*O*-methyl)- β -D-quinovopyranosyloxy]- (I), 3α -[*O*-(3-*O*-methyl)- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- α -L-arabinofuranosyloxy]-12 α -[β -D-fucopyranosyloxy]- (II), 3α -[*O*-(3-*O*-methyl)- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- α -L-arabinofuranosyloxy]-12 α -[β -D-fucopyranosyloxy]- (III) and 3α -[*O*- β -D-fucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-*O*- β -D-fucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- α -L-arabinofuranosyloxy]-12 α -[β -D-fucopyranosyloxy]- (IV) *ent*-pimara-8(14),15-diene.

Keywords—*Scypholepia hookeriana*; *Microlepia hookeriana*; *ent*-pimarane-type diterpene; oligoglycoside; fern; Pteridaceae; chemotaxonomy; pimarane ^{13}C -NMR

Bei einer Untersuchung der Inhaltsstoffe der oberirdischen Teile von *Scypholepia hookeriana* J. SM. (*Microlepia hookeriana* (WALL.) PRESL, jap. Name: Yanbarufumotoshida) konnten wir vier neue *ent*-Pimaran-Oligoglykoside isolieren, die wir im Sinne zunehmender Polarität als Hookerosid A (I), B (II), C (III) und D (IV) bezeichneten. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Strukturaufklärungen der neuen Oligoglykoside.

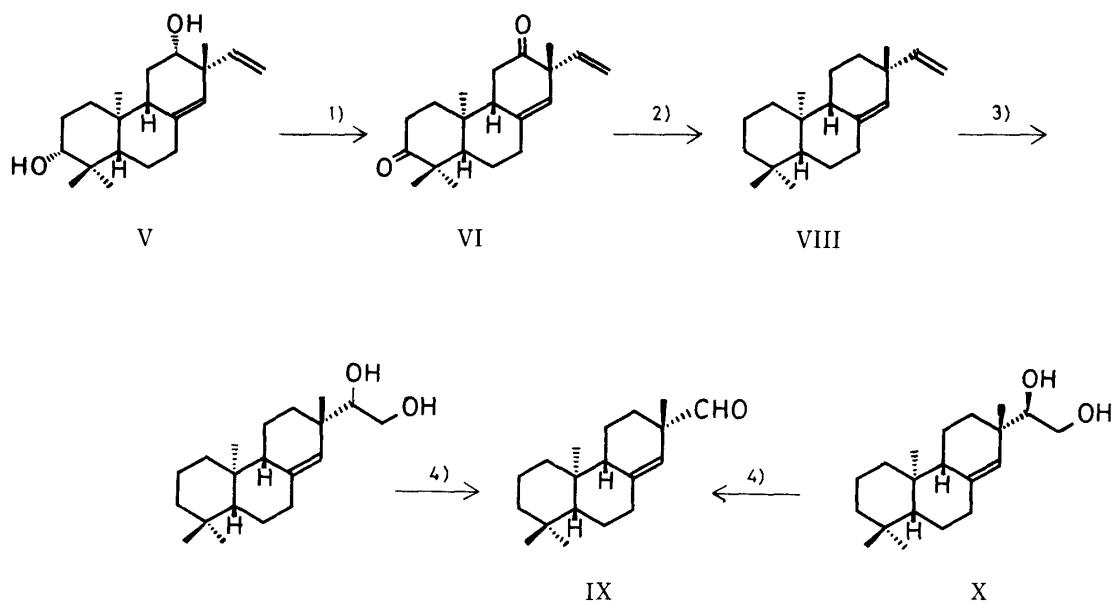
Die saure Totalhydrolyse von Hookerosid A (I), B (II), C (III) und D (IV) ergab ein gleiches Aglykon (V), $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$, das farblose Nadeln vom Schmp. 169 °C und $[\alpha]_D^{20} - 91^\circ$ ($c = 1.72$, CHCl_3) darstellt. Das ^1H -Kernmagnetresonanz (NMR)-Spektrum zeigt vier Singulette bei δ 0.79, 0.83, 1.02 und 1.16 (je 3H) für die Methylprotonen und ein breites Singulett (1H) bei δ 5.04 für ein olefinisches Proton, sowie drei Doppeldoubletts (je 1H) bei δ 5.08, 5.20 und 5.90 für die Vinylprotonen. Dementsprechend werden im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale der sp^3 -C-Atome bei δ 15.1, 16.6, 26.8 und 29.0 (je q) für die Methylgruppen und die Signale der sp^2 -C-Atome bei δ 127.7 (d) und 138.2 (s) für die trisubstituierte Doppelbindung sowie diejenige bei δ 115.0 (t) und 144.3 (d) für die Vinylgruppe gefunden. Acetylierung von V mit Acetanhydrid und Pyridin ergab ein Diacetat, das im Infrarot (IR)-Spektrum keine Hydroxygruppe mehr zeigt. Die Anwesenheit von zwei sekundären Hydroxygruppen zeigt sich in den ^1H -NMR-Signalen bei δ 3.28 und 3.43 (je 1H, dd) und den ^{13}C -NMR-Signalen bei δ 75.7 und 78.2 (je d). Da insgesamt fünf Doppelbindungsäquivalente berechnet werden, könnte V als ein trizyklisches Diterpen der Pimaran-Reihe betrachtet werden. Aus dem Aufspaltungsmuster (dd) der zur sekundären Hydroxygruppen benachbarten Protonen, kommen für die Stellungen der Hydroxygruppen C-1 und C-3 sowie C-12 in Betracht. Wenn

man das Keton (VI), das durch Jones-Oxydation des Aglykons (V) gebildet wird, mit NaBH₄ reduziert, wird V wiedergewonnen, wodurch die äquatoriale Anordnungen der beiden Hydroxygruppen gezeigt werden. Aus dem Aufspaltungsmuster des olefinischen Protons der trisubstituierten Doppelbindung und auch aus der chemischen Verschiebung des zugehörigen C-Atoms (δ 127.7),²⁾ erkennt man, daß die Doppelbindung zwischen C-8 und C-14 liegt. Die ¹H-NMR-Daten von V zeigen gute Übereinstimmung mit denen von 3 α , 12 α -Dihydroxy-*ent*-iso(sandaraco)pimara-8(14),15-dien (VII),³⁾ abgesehen von den chemischen Verschiebungen für die Vinylprotonen. Beim Vergleich des ¹³C-NMR-Spektrums von V mit dem von VII, läßt sich erkennen, daß die chemischen Verschiebungen der C-Atoms 1—7, 10, 18, 19 und 20 mit denen von VII sehr gut übereinstimmen. Daher sind die Hydroxygruppen in 3- und 12-Stellung lokalisiert. Die Massenspektren (MS) von V und VII weisen Unterschiede nur in der Intensität der Fragmentpeaks auf. Es könnte sich bei V um ein 13-Epimer von VII, nämlich 3 α , 12 α -Dihydroxy-*ent*-pimara-8(14),15-dien oder sein Enantiomer handeln. Wolff-Kischner-Reduktion von VI lieferte das Dien (VIII), dessen OsO₄-Oxydation in Pyridin und anschließende Perjodsäure-Oxydation einen instabilen Aldehyd (IX) ergab. Sein



	I	II	III	IV
R ₁				
R ₂				
	XI	XII	XIII	XIV
R ₁	H			
R ₂		H	H	H

Abb. 1



1) Jones Oxyd. 2) W. K. Red. 3) OsO_4/Pyr . 4) H_5IO_6

Schema 1

Semicarbazone, Schmp. 204—205 °C, war identisch mit demjenigen des durch Perjodsäure-Oxydation des 15(R),16-Dihydroxy-*ent*-pimar-8(14)-ens (X)²⁾ zugänglichen Aldehyds. Also handelt es sich bei V um 3α,12α-Dihydroxy-*ent*-pimara-8(14),15-dien.

Hookerosid B (II) vom Schmp. 168 °C und $[\alpha]_D^{20} = 124.0^\circ$ ($c=1.57$, MeOH) besitzt die Summenformel $C_{38}H_{62}O_4$, die aus der Elementaranalyse und dem M^+ -Peak im Massenspektrum folgt. Die saure Totalhydrolyse lieferte als Zucker L-Arabinose, D-Fucose und 3-*O*-Methyl-L-rhamnose⁴⁾ im Verhältnis 1:1:1. Im ¹³C-NMR-Spektrum von II sind die Signale für C-3 und C-12 um je 4 und 10 ppm nach tieferem Feld verschoben, gegenüber den entsprechenden Signalen von V. Dagegen sind die Signale für die beiden benachbarten C-Atome zu C-3 und C-12 nach höherem Feld verschoben (Siehe Tabelle I). Damit sind die beiden Hydroxygruppen von II mit Zuckern besetzt worden. Acetylierung von II mit Acetanhydrid und Pyridin lieferte ein Heptaacetat, dessen Massenspektrum das Diacetyl-3-*O*-methylrhamnosyl-Ion der Masse von 245 und das Triacetylfucosyl-Ion der Masse von 273 zeigt. Durch Smith-Abbau von II wurde ein Partialglykosid (XII) mit $[\alpha]_D^{23} = 135^\circ$ ($c=1.0$, MeOH) gewonnen, das nach saurer Hydrolyse Arabinose und 3-*O*-Methylrhamnose lieferte. Dabei wurde die über die 12-ständige Hydroxygruppe gebundene Fucose beseitigt, was durch den Vergleich der ¹³C-NMR-Daten von XII mit denen von V bestätigt wird. Damit sind in XII die beiden Zuckereinheiten miteinander verbunden, wobei 3-*O*-Methylrhamnose die endständige Position einnimmt. Beim weiteren Vergleich der ¹³C-NMR-Daten von XII mit denen des 3-*O*- α -L-arabinofuranosids (XV) von V, das wie später erwähnt durch den zweimaligen Smith-Abbau von IV zugänglich ist, ergibt sich, daß das C-2-Signal der Arabinose um 5.2 ppm nach tieferem Feld und die Signale der benachbarten C-1 und C-3 um je 2.4 und 1.8 ppm nach höherem Feld verschoben sind. Somit ist die geninständige Arabinose in 2-Stellung mit 3-*O*-Methylrhamnose verknüpft. Die α -glykosidische Bindung der 3-*O*-Methyl-L-rhamnose folgt klar aus der Kopplungskonstanten des anomerenischen C-Atoms $^1J_{C_1-H_1} = 169 \text{ Hz}$ ($\delta 101.6$ in CD_3OD) und die β -glykosidische Bindung der D-Fucose aus $^1J_{C_1-H_1} = 157 \text{ Hz}$ ($\delta 107.4$ in CD_3OD).⁵⁾ Demnach ergibt sich für Hookerosid B die folgende Struktur 3α-[*O*-(3-*O*-Methyl)- α -L-rhamnopyranosyl-(1→2)- α -L-arabinofuranosyloxy]-12α-[β -D-fucopyranosyloxy]-*ent*-pimara-8(14),15-dien (II).

Hookerosid A (I) vom Schmp. 128—130 °C und $[\alpha]_D^{20} - 116^\circ$ ($c = 0.77$, MeOH) besitzt die Summenformel $C_{39}H_{64}O_{14}$, die durch Elementaranalyse und Massenspektrometrie (M^+ 756) bestimmt wurde. Die saure Totalhydrolyse lieferte als Zucker L-Arabinose, 3-O-Methyl-L-rhamnose und 3-O-Methyl-D-chinovose⁶⁾ im Verhältnis 1:1:1. Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von I mit denen von V beweist, daß die beiden Hydroxygruppen des Aglykons für die Bindung der Zucker verantwortlich sind. Die partielle Hydrolyse mit 5% iger methanolischer Salzsäure ergab ein Partialglykosid (XI) mit $[\alpha]_D^{20} - 50.0^\circ$ ($c = 0.60$, MeOH), das nach der weiteren Hydrolyse lediglich 3-O-Methyl-D-chinovose (=D-Thevetose) lieferte. Aus den vergleichenden Untersuchungen der ^{13}C -NMR-Daten von XI mit denen von V, ergibt sich, daß es sich hierbei um ein 12-O-(3-O-Methyl)-D-chinovosid von V handelt. Die Größe der Kopplungskonstanten des anomeren Protons ($J = 8$ Hz) und des anomeren C-Atoms $^1J_{C_1-H_1} = 157$ Hz (δ 107.0 in CD_3OD) beweisen die β -glykosidische Bindung der 3-O-Methyl-D-chinovose. Dann ergab I bei der Acetylierung mit Pyridin und Acetanhydrid ein Hexaacetat. In seinem Massenspektrum findet sich ein Fragment-Ion bei m/z 245, das dem Diacetyl-3-O-methylchinovosyl-Ion bzw. Diacetyl-3-O-methylrhamnosyl-Ion entspricht, aber es fehlt das Fragment-Ion, das dem Triacetylarabinosyl-Ion entspricht. Damit könnte das an die 3-Hydroxygruppe gebundene Disaccharid mit demjenigen von II gleich sein, was durch den Vergleich der ^{13}C -chemischen Verschiebungen des Zuckeranteils von I mit den entsprechenden Werten des Partialglykosids (XII) gestützt wird. Die α -glykosidische Bindung der 3-O-Methyl-L-rhamnose läßt sich auch aus der Größe des Kopplungskonstanten des anomeren C-Atoms $^1J_{C_1-H_1} = 169$ Hz (δ 101.9 in CD_3OD) erkennen. Somit läßt sich für Hookerosid A die Struktur eines 3α -[O-(3-O-Methyl)- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- α -L-arabinofuranosyloxy]-12 α -[(3-O-methyl)- β -D-chinovopyranosyloxy]-ent-pimara-8(14),15-diens (I) postulieren.

Hookerosid C (III) vom Schmp. 262 °C und $[\alpha]_D^{24} - 95^\circ$ ($c = 2.45$, MeOH) besitzt die Summenformel $C_{38}H_{62}O_{15}$, die aus der Elementaranalyse und der Massenspektrometrie (M^+ : m/z 758) ermittelt wurde. Nach der sauren Totalhydrolyse wurden als Zucker L-Arabinose, 3-O-Methyl-D-glucose⁷⁾ und D-Fucose im Verhältnis 1:1:1 nachgewiesen. Durch den Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von III mit denen des Aglykons (V) erweist sich, daß die Zucker in zwei Ketten an das Aglykon gebunden sind. Acetylierung von III mit Acetanhydrid und Pyridin ergab ein Octaacetat, dessen Massenspektrum die Fragment-Ionen bei m/z 303 und 273 zeigt, die je dem Triacetyl-3-O-methylglucosyl-Ion und Triacetylfucosyl-Ion entsprechen. Der Smith-Abbau von III ergab ein Partialglykosid (XIII), dessen Zuckeranteil aus Arabinose und 3-O-Methylglucose besteht. Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von XIII mit denen des Aglykons (V) zeigt an, daß es sich hierbei um ein 3-O-Disaccharidglykosid, nämlich 3-O-[3-O-Methylglucosyl]arabinosid handelt und daß die Fucose über die 12-Hydroxygruppe des Aglykons gebunden ist. Beim weiteren Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von XIII mit denen von XV, ergibt sich, daß die terminale 3-O-Methylglucose in der 1 \rightarrow 2-Verknüpfung vorliegt. Die β -glykosidische Bindung der 3-O-Methyl-D-glucose und der D-Fucose wurde aus den Kopplungskonstanten der anomeren C-Atome (je $^1J_{C_1-H_1} = 157$ Hz (δ 103.7 in C_5D_5N) und 158 Hz (δ 106.9 in C_5D_5N)) abgeleitet. Damit kommt dem Hookerosid C die Struktur 3α -[O-(3-O-Methyl)- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- α -L-arabinofuranosyloxy]-12 α -[β -D-fucopyranosyloxy]-ent-pimara-8(14),15-dien (III) zu.

Hookerosid D (IV) vom Schmp. 260—261 °C und $[\alpha]_D^{20} - 117^\circ$ ($c = 0.67$; C_5H_5N) besitzt die Summenformel $C_{43}H_{70}O_8$, die aus der Elementaranalyse und der FD-Massenspektrometrie ($[M + Na]^+$: m/z 897 und $[M + K]^+$: m/z 913) berechnet wurde. Die saure Totalhydrolyse ergab als Zucker L-Arabinose und D-Fucose im Verhältnis 1:3. Der Smith-Abbau von IV lieferte 3-O-Disaccharidglycosid (XIV), das als Zuckereinheiten Arabinose und Fucose enthält und der weitere Smith-Abbau von XIV führte zu 3-O-Arabinosid (XV). In XV liegt die Arabinose in α -Furanosid-Form vor, was aus dem Vergleich

TABELLE I. ^{13}C -NMR-Spektren von I, II, III, IV, V, VII, XI, XII, XIII, XIV und XV
($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, δ bezogen auf TMS)

C-Atom	I	XI	II	XII	III	XIII	IV	XIV	XV	V	VII
1	36.7	37.4	36.8	36.9	36.8	37.0	36.6	36.8	36.9	37.5	37.7
2	22.3	28.4	22.4	22.4	22.4	22.5	22.4	22.3	22.4	28.4	28.4
3	82.1	78.2	82.2	82.2	81.4	81.7	81.5	81.5	81.8	78.2	78.1
4	38.4	39.5	38.5	38.5	38.5	38.6	38.4	38.4	38.6	39.5	39.5
5	54.3	54.1	54.3	54.3	54.3	54.4	54.2	54.2	54.4	54.1	54.1
6	22.5	22.6	22.4	22.7	22.3	22.5	22.8	22.3	22.7	22.6	22.5
7	35.0	35.2	35.0	35.2	35.1	35.2	35.0	35.1	35.2	35.3	35.3
8	138.3	138.5	138.3	138.1	138.4	138.2	138.3	138.0	138.1	138.2	136.8
9	52.1	52.3	52.1	52.4	52.1	52.4	52.0	52.3	52.3	52.5	51.8
10	38.1	38.4	38.1	38.2	38.1	38.2	38.1	38.0	38.1	38.3	38.1
11	27.8	27.9	27.9	29.2	27.9	29.3	27.9	29.1	29.2	29.2	28.3
12	85.8	86.0	85.7	75.7	85.6	75.7	85.5	75.6	75.7	75.7	73.8
13	44.7	44.8	44.8	44.9	44.9	44.8	44.8	44.6	44.8	44.8	43.5
14	127.1	127.1	127.2	127.8	127.2	127.9	127.1	127.6	127.8	127.7	128.7
15	144.3	144.5	144.5	144.3	144.6	144.4	144.5	144.1	144.2	144.3	148.4
16	114.8	114.9	114.8	115.0	114.8	115.0	114.8	114.9	115.0	115.0	111.8
17	26.6	26.8	26.8	26.8	26.8	26.7	26.8	26.6	26.7	26.8	19.5
18	28.8	29.0	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	28.7	28.8	29.0	29.0
19	14.9	15.0	14.9	15.0	14.9	15.0	14.9	14.9	15.0	15.1	14.9
20	16.7	16.5	16.9	17.0	17.0	17.0	16.9	16.9	17.0	16.6	16.5
	Ara										
1	103.4	103.5	103.5	103.9	104.1	104.2	104.2	104.2	105.9		
2	89.0	89.0	89.1	91.6	91.6	92.0	91.6	91.6	83.8		
3	77.0	77.0	77.1	77.7	77.7	77.8	77.6	77.6	78.8		
4	84.3	84.4	84.4	85.6	85.5	85.1	85.0	85.0	85.4		
5	62.3	62.3	62.4	62.2	62.4	62.8	62.6	62.6	62.8		
	3-OMe	3-OMe	3-OMe	3-OMe	3-OMe						
	Rha	Rha	Rha	Glc	Glc	Fuc	Fuc				
1	101.1	101.1	101.2	103.7	103.8	104.4	104.2				
2	68.0	68.0	68.0	74.6	74.7	71.9	71.9				
R ₁	3	82.3	82.3	82.4	88.2	88.3	82.6	75.0			
4	72.1	72.2	72.2	70.5	70.7	72.2	72.3				
5	69.9	69.9	70.0	78.1	78.1	70.9	71.3				
6	18.5	18.5	18.6	62.9	63.0	17.5	17.1				
3-OMe	57.0	57.0	57.0	60.8	60.8						
						Fuc					
1						107.1					
2						72.6					
3						75.3					
4						72.6					
5						71.1					
6						17.4					
	3-OMe	3-OMe									
	Chi	Chi	Fuc		Fuc						
R ₂	1	106.2	106.3	106.8	106.9	106.8					
2	75.2	75.3	72.6	72.7	72.7	72.6					
3	88.6	88.2	75.3	75.4	75.4	75.3					
4	75.9	76.0	72.6	72.7	72.7	72.6					
5	72.5	72.6	71.1	71.2	71.2	71.1					
6	18.6	18.7	17.4	17.4	17.4	17.4					
3-OMe	60.8	60.9									

TABELLE II. ^{13}C -NMR-Daten des Methyl-L-arabinosids
(δ -Werte in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	OMe-1
α -Furanosid	110.1	83.0	78.3	85.2	62.5	54.9
β -Furanosid	103.4	78.8	76.4	84.1	64.8	54.9
α -Pyranosid ⁹⁾	105.9	72.2	74.4	69.1	66.6	56.4
β -Pyranosid ⁹⁾	102.0	70.1	70.4	70.8	63.9	55.3

der ^{13}C -chemischen Verschiebungen des Zuckeranteils in XV mit denen der Methylfuranosiden⁸⁾ und Methylpyranosiden⁹⁾ entnommen wird. Sie stimmen fast überein mit den Werten des Methyl- α -L-arabinofuranosids, abgesehen von denen des anomeren C-Atoms. Es zeigt sich eine Abweichung von $\Delta\delta=4.2$, die wahrscheinlich von der Art der Alkohole (CH_3OH und sekundärer Alkohol) abhängig sein soll, wie im Falle von Arabinopyranosid¹⁰⁾ (Siehe Tabelle II). Die β -glykosidische Bindung der D-Fucose in XIV lässt sich aus der Kopplungskonstanten des anomeren C-Atoms $^1J_{\text{C}_1-\text{H}_1}=158.8$ Hz (δ 104.4 in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) erkennen. Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von XIV mit denen von XV beweist, daß in XIV die Fucose über die 2-Hydroxygruppe der geninständigen Arabinose gebunden ist. Damit handelt es sich bei XIV um 3-O-[O- β -D-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]- α -L-arabinofuranosid. Beim weiteren Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von IV mit denen von XIV ergibt sich, daß die zweite D-Fucose an die 3-Hydroxygruppe der gebundenen Fucose von XIV und die dritte Fucose an die 12-Hydroxygruppe des Aglykons gebunden sind. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von XIV zeigt drei Signale für die anomeren C-Atome der Fucose bei δ 104.4 ($^1J_{\text{C}_1-\text{H}_1}=157$ Hz), 106.8 ($^1J_{\text{C}_1-\text{H}_1}=157$ Hz) und 107.1 ($^1J_{\text{C}_1-\text{H}_1}=157$ Hz). Dies deutet darauf hin, daß alle Fucose in der β -Pyranose-Form vorliegen. Daraus folgt für Hookerosid D die Struktur IV eines 3 α -[O- β -D-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-O- β -D-fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- α -L-arabinofuranosyloxy]-12 α -[β -D-fucopyranosyloxy]-ent-pimara-8(14),15-diens.

Übrigens wird die Frage, ob die gebundenen Monosaccharid-Einheiten entweder in Furanosid- oder Pyranosid-Form vorliegen, durch den Vergleich der ^{13}C -chemischen Verschiebungen mit denen der entsprechenden Methylglykoside abgeklärt (Methyl-3-O-methyl-L-rhamnosid,¹¹⁾ Methyl-3-O-methyl-D-chinovosid,¹²⁾ Methyl-3-O-methyl-D-glucosid¹³⁾ und Methyl-D-fucosid⁹⁾).

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Techniken sind in einer früheren Mitteilung¹⁾ beschrieben.

Isolierung der Glykoside—520 g Wedeln von *Scypholepia hookeriana* J. Sm., die Dezember in der Provinz Nantou (Kuantaochi und Sun Moon Lake) und Provinz Pingtung (Tashulin), Taiwan, China gesammelt worden waren, wurden mit MeOH (1.21×3) heiß extrahiert. Der konzentrierte Extrakt wurde auf eine Aktivkohle-Säule (90 g Aktivkohle) gegeben und mit MeOH (12 l) eluiert. Nach dem Eindampfen der vereinigten Eluate wurde der Rückstand an Kieselgel (150 g) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ steigender Polarität säulenchromatographiert. Die dabei erhaltenen Glykosidgemischfraktionen wurden durch erneute Säulenchromatographie (Kieselgel) in vier Fraktionen (I: 10 proz. MeOH/ CHCl_3 , II: 15 proz. MeOH/ CHCl_3 , III: 30 proz. MeOH/ CHCl_3 , IV: 40 proz. MeOH/ CHCl_3) zerlegt. Jede Fraktion wurde weiter durch Droplet Countercurrent Chromatography (DCCC) (CHCl_3 -MeOH- H_2O , 4:4:3) gereinigt. Schließlich wurden 130 mg I, 400 mg II, 53 mg III und 83 mg IV erhalten.

Hookerosid A (I)—Farblose Nadeln aus MeOH/ H_2O . Schmp. 128–130 °C. $[\alpha]_D^{20} -116^\circ$ ($c=0.77$, MeOH). $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.76 (3H, s), 0.95 (3H, s), 1.19 (3H, s), 1.46 (3H, s), 1.61 (3H, d, $J=7$ Hz), 1.66 (3H, d, $J=6$ Hz), 3.50 (3H, s), 3.88 (3H, s), 6.34 (1H, dd, $J=11$ und 17 Hz). MS m/z : 756 (M^+), 596, 464, 436, 304, 287, 269. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3400, 1070. Anal. Ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{64}\text{O}_{14}$: C, 61.88; H, 8.52. Gef. C, 61.69; H, 8.41.

Hookerosid B (II)—Farblose Nadeln aus MeOH/ H_2O . Schmp. 168 °C. $[\alpha]_D^{20} -124^\circ$ ($c=1.57$, MeOH). $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.77 (3H, s), 0.96 (3H, s), 1.20 (3H, s), 1.48 (3H, s), 1.64 (6H, d, $J=7$ Hz), 3.52 (3H, s),

6.36 (1H, dd, $J=11$ und 17 Hz). MS m/z : 742 (M^+), 596, 450, 436, 304, 287, 269. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm $^{-1}$: 3400, 1070. Anal. Ber. für C₃₈H₆₂O₁₄: C, 61.43; H, 8.41. Gef. C, 61.20; H, 8.30.

Hookerosid C (III)—Farblose Nadeln aus MeOH/H₂O. Schmp. 262 °C. $[\alpha]_D^{24} -95^\circ$ ($c=2.45$, MeOH). ¹H-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 0.74 (3H, s), 0.90 (3H, s), 1.19 (3H, s), 1.48 (3H, s), 1.65 (3H, d, $J=7$ Hz), 3.91 (3H, s). MS m/z : 758 (M^+), 450, 436, 304, 287, 269. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm $^{-1}$: 3400, 1070. Anal. Ber. für C₃₈H₆₂O₁₅: C, 60.14; H, 8.24. Gef. C, 59.85; H, 8.30.

Hookerosid D (IV)—Farblose Nadeln aus MeOH. Schmp. 260—261 °C. $[\alpha]_D^{20} -117^\circ$ ($c=0.67$, C₅H₅N). ¹H-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 0.76 (3H, s), 0.94 (3H, s), 1.20 (3H, s), 1.48 (3H, s), 1.64 (9H, d, $J=7$ Hz). MS m/z : 582, 565, 450, 436, 419, 304, 287, 269. FD-MS m/z : 897 ($M+Na$) $^+$, 913 ($M+K$) $^+$. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm $^{-1}$: 3450, 1060. Anal. Ber. für C₄₃H₇₀O₁₈: C, 59.02; H, 8.06. Gef. C, 59.33; H, 8.00.

Hexaacetat von I—10 mg I wurden in 1.5 ml Pyridin gelöst, nach Zusatz der gleichen Menge Acetanhydrid über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen und in üblicher Weise aufgearbeitet. Ausbeute: 12 mg. ¹H-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 0.73 (3H, s), 0.80 (3H, s), 0.99 (3H, s), 1.09 (3H, s), 1.22 (3H, d, $J=7$ Hz), 1.23 (3H, d, $J=8$ Hz), 2.09 (3H, s), 2.11 (3H, s), 2.12 (6H, s), 2.14 (3H, s), 2.16 (3H, s), 3.36 (3H, s), 3.40 (3H, s), 5.85 (1H, dd, $J=11$ und 17 Hz). MS m/z : 1008 (M^+), 747, 461, 245.1019 (Ber. für C₁₁H₁₇O₆: 245.1025).

Heptaacetat von II—15 mg II wurden in üblicher Weise acetyliert. Ausbeute: 16 mg. Farbloses Öl. ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 0.76 (3H, s), 0.80 (3H, s), 0.99 (3H, s), 1.08 (3H, s), 1.21 (3H, d, $J=7$ Hz), 1.22 (3H, d, $J=8$ Hz), 2.00 (3H, s), 2.07 (3H, s), 2.08 (3H, s), 2.10 (3H, s), 2.13 (3H, s), 2.15 (3H, s), 2.17 (3H, s), 3.35 (3H, s), 5.86 (1H, dd, $J=11$ und 17 Hz). MS m/z : 775, 747, 461, 273.0963 (Ber. für C₁₂H₁₇O₇: 273.0974), 245.1019 (Ber. für C₁₁H₁₇O₆: 245.1025), 213.

Octaacetat von III—10 mg III wurden in üblicher Weise acetyliert. Ausbeute: 10 mg. Farbloses Öl. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) δ : 0.75 (3H, s), 0.79 (3H, s), 0.97 (3H, s), 1.08 (3H, s), 1.21 (3H, d, $J=7$ Hz), 1.99 (3H, s), 2.05 (3H, s), 2.06 (3H, s), 2.08 (9H, s), 2.10 (3H, s), 2.16 (3H, s), 5.85 (1H, dd, $J=11$ und 17 Hz). MS m/z : 805, 775, 559, 519, 303.1089 (Ber. für C₁₃H₁₉O₈: 303.1080), 273.0988 (Ber. für C₁₂H₁₇O₇: 273.0974).

Decaacetat von IV—10 mg IV wurden in üblicher Weise acetyliert. Ausbeute: 8 mg. Farbloses Öl. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) δ : 0.74 (3H, s), 0.78 (3H, s), 0.97 (3H, s), 1.07 (3H, s), 1.22 (9H, d, $J=7$ Hz), 1.98 (6H, s), 2.04 (6H, s), 2.05 (3H, s), 2.07 (3H, s), 2.08 (3H, s), 2.14 (3H, s), 2.16 (6H, s), 5.84 (1H, dd, $J=11$ und 17 Hz). MS m/z : 1005, 775, 719, 503, 489, 273.0984 (Ber. C₁₂H₁₇O₇: 273.0974).

Totalhydrolyse von II—130 mg II in 5 ml MeOH wurden mit 5 ml 10 proz. Salzsäure versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 50 ml H₂O verdünnt und mit 60 ml Ethylacetat ausgeschüttelt. Nach dem Waschen und Trocknen wurde die organische Phase eingedampft und der Rückstand wurde an Kieselgel (20 g) zuerst mit CHCl₃ und dann mit 2 proz. Äther/CHCl₃ chromatographiert. Die mit 2 proz. Äther/CHCl₃ erhaltenen Fraktionen ergaben 34 mg V. Die wässrige Phase wurde eingedampft und der Rückstand 1 h in 5 ml 5 proz. HCl unter Rückfluß nachhydrolysiert. Nach dem Neutralisieren mit Silbernitrat wurde vom ausgefallenen Silberchlorid abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel (12 g) mit 100 ml CHCl₃ und dann 300 ml 30 proz. MeOH/CHCl₃ chromatographiert. Die mit 30 proz. MeOH/CHCl₃ erhaltenen Fraktionen wurden nach dem Eindampfen durch präparative Dünnschichtchromatographie aufgetrennt (Laufmittel: Ethylacetat-Isopropylalkohol-MeOH (70:15:15)). 12 mg 3-O-Methyl-L-rhamnose (R_f : 0.37, $[\alpha]_D^{28} +20^\circ$ ($c=0.85$, MeOH), synthetische Probe: $[\alpha]_D^{22} +31^\circ$ ($c=0.4$, H₂O)), 8 mg L-Arabinose (R_f : 0.22, $[\alpha]_D^{25} +52^\circ$ ($c=0.85$, MeOH)) und 12 mg D-Fucose (R_f : 0.19, $[\alpha]_D^{28} +20^\circ$ ($c=0.75$, MeOH)) wurden erhalten, die jeweils nach Trimethylsilylierung mit den authentischen Proben cogaschromatographiert wurden. (2.0 m Glassäule (I.D. 2.6 mm) mit 1.5 proz. SE-30 auf Chromosorb W, Säulentemperatur 150 °C, Trägergas N₂, Durchflußgeschwindigkeit 40 ml/min). t_R (min): TMS-D-Fucose: 17.3, 20.0 und 23.7; TMS-L-Arabinose: 15.5, 17.6 und 20.4; TMS-3-O-Methyl-L-rhamnose: 10.0, 12.0 und 13.7.

Quantitative Zuckerbestimmung von II—5 mg II wurden in 2 ml 5 proz. HCl (10 proz. HCl-50 proz. Dioxan (1:1, v/v%)) 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Hydrolysat wurde mit Amberlite CG-400 entsäuert und der Eindampfrückstand wurde in 0.5 ml H₂O gelöst und 0.5 ml 0.2 proz. D-Glucoselösung zugegeben. Die Mischungslösung wurde mit 10 mg NaBH₄ versetzt. Nach 40 min wurde das überschüssige NaBH₄ zersetzt und die Reaktionslösung mit Amberlite CG-120 neutralisiert. Der Eindampfrückstand wurde nach mehrmaligem Eindampfen mit MeOH mit 0.2 ml Ethylacetat und 0.2 ml Trifluoroessigsäureanhydrid versetzt und die Lösung 40 min stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde gaschromatographisch untersucht. Als Vergleichszucker wurden je 0.006 mmol L-Arabinose, 3-O-Methyl-L-rhamnose und D-Fucose sowie D-Glucose (innerer Standard) in 0.5 ml H₂O gelöst und wie oben aufgearbeitet. (1.0 m Glassäule (I.D. 3 mm) mit 5 proz. XE-60 auf Gaschrom Q (100—120 mesh), Säulentemperatur 110—170 °C (Heizgeschwindigkeit: 4 °C/min), Trägergas N₂, Durchfluß geschwindigkeit 45 ml/min). t_R (min): 3-O-Methyl-1,2,4,5-tetra-O-trifluoroacetyl-rhamnitol 4.2, 1,2,3,4,5-Penta-O-trifluoroacetyl-fucitol 5.8, 1,2,3,4,5-Penta-O-trifluoroacetyl-L-arabinitol 8.4 und 1,2,3,4,5,6-Hexa-O-trifluoroacetyl-glucitol 11.6. Aus den Proportionen der Höhe der Peaks zu der des Standardzuckeralkohols (1,2,3,4,5,6-Hexa-O-trifluoroacetyl-glucitol) ergab sich das Verhältnis der Monosaccharide zu L-Arabinose: 3-O-Methyl-L-rhamnose: D-Fucose = 0.91 : 0.95 : 0.93.

Saure Hydrolyse von I—100 mg I in 6 ml MeOH wurde mit 6 ml 10 proz. HCl versetzt. Nach 1 h Erhitzen

wurde der Ansatz mit 80 ml H₂O verdünnt und mit Ethylacetat aufgenommen. Der Eindampfrückstand wurde an Kieselgel (8 g) mit CHCl₃ steigender Menge von Äther chromatographiert. Mit 2 proz. Äther/CHCl₃ eluierte man zunächst 15 mg Genin, das in allen Eigenschaften mit V übereinstimmte, darauf mit 10 proz. Äther/CHCl₃ 11 mg XI. Die wässrige Schicht wurde wie bei II angegeben aufgearbeitet. Die aufgetrennten Zucker: 3-O-Methyl-L-rhamnose (*Rf*: 0.38, $[\alpha]_D^{25} + 28^\circ$ (*c*=0.3, H₂O)), 3-O-Methyl-D-chinovose (*Rf*: 0.44, $[\alpha]_D^{22} + 33^\circ$ (*c*=0.3, H₂O)), synthetische Probe $[\alpha]_D^{22} + 30^\circ$ (*c*=0.5, H₂O)) und L-Arabinose (*Rf*: 0.22, $[\alpha]_D^{23} + 53^\circ$ (*c*=0.3, H₂O)). GC: 1.5 proz. SE-30 auf Chromosorb W, 150 °C isotherm, N₂-Geschwindigkeit 40 ml/min. *t_R* (min): TMS-3-O-Methyl-L-rhamnose (10.1, 12.0, 13.7), TMS-3-O-Methyl-D-chinovose (10.8, 13.5) und TMS-L-Arabinose (15.4, 17.6, 20.4).

Quantitative Bestimmung der Zucker von I—Man verfuhr wie bei II beschrieben. Als Vergleichszucker dienten L-Arabinose, 3-O-Methyl-L-rhamnose und 3-O-Methyl-D-chinovose. Gefundenes Zucker-Mol-Verhältnis L-Arabinose : 3-O-Methyl-L-rhamnose : 3-O-Methyl-D-chinovose = 0.89 : 0.93 : 0.90. GC: *t_R* (min): 3-O-Methyl-1,2,4,5-tetra-O-trifluoroacetyl-rhamnitol 4.2, 3-O-Methyl-1,2,4,5-tetra-O-trifluoroacetylchinovitol 5.1, 1,2,3,4,5-Penta-O-trifluoroacetyl-*l*arabinitol 8.4 und 1,2,3,4,5,6-Hexa-O-trifluoroacetylglucitol 11.6.

Totalhydrolyse von III—20 mg III wurden wie bei II angegeben aufgearbeitet. 4 mg Genin wurden erhalten, das in allen Eigenschaften mit V übereinstimmte. Das Zuckergemisch wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie aufgetrennt (Laufmittel: CHCl₃-MeOH-H₂O (5:3:0.1)). 3-O-Methyl-D-glucose (*Rf*: 0.57, $[\alpha]_D^{20} + 55.5^\circ$ (*c*=0.3, H₂O), synthetische Probe $[\alpha]_D^{22} + 54^\circ$ (*c*=0.5, H₂O)), L-Arabinose (*Rf*: 0.28, $[\alpha]_D^{25} + 80^\circ$ (*c*=0.55, H₂O)) und D-Fucose (*Rf*: 0.42, $[\alpha]_D^{20} + 63^\circ$ (*c*=0.3, H₂O)). GC: 1.5 proz. SE-30 auf Chromosorb W, 160 °C isotherm, N₂-Geschwindigkeit 40 ml/min. *t_R* (min): TMS-L-Arabinose (10.8, 12.3, 14.0), TMS-D-Fucose (12.0, 13.9, 16.4) und TMS-3-O-Methyl-D-glucose (21.2, 33.3).

Quantitative Bestimmung der Zucker von III—Man verfuhr wie bei II beschrieben. Als Vergleichszucker dienten L-Arabinose, 3-O-Methyl-D-glucose und D-Fucose. Gefundene Zucker-Mol-Verhältnis: L-Arabinose : 3-O-Methyl-D-glucose : D-Fucose = 0.89 : 0.88 : 0.92. GC: *t_R* (min): 1,2,3,4,5-Penta-O-trifluoroacetyl-fucitol 5.8, 1,2,3,4,5-Penta-O-trifluoroacetyl-*l*arabinitol 8.4, 3-O-Methyl-1,2,4,5,6-penta-O-trifluoroacetylglucitol 10.5 und 1,2,3,4,5,6-Hexa-O-trifluoroacetylglucitol 11.6.

Totalhydrolyse von IV—160 mg IV wurden wie bei II angegeben aufgearbeitet. 35 mg Genin wurden erhalten, das in allen Eigenschaften mit V übereinstimmte. Das Zuckergemisch wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie aufgetrennt (Laufmittel: CHCl₃-MeOH-H₂O (5:3:0.1)). D-Fucose (*Rf*: 0.42, $[\alpha]_D^{20} + 60^\circ$ (*c*=0.3, H₂O)) und L-Arabinose (*Rf*: 0.28, $[\alpha]_D^{20} + 75^\circ$ (*c*=0.5, H₂O))). GC: 1.5 proz. SE-30 auf Chromosorb W, 170 °C isotherm, N₂-Geschwindigkeit 40 ml/min. *t_R* (min): TMS-L-Arabinose (7.7, 8.7, 9.8) und TMS-D-Fucose (8.4, 9.8, 11.5).

Quantitative Bestimmung der Zucker von IV—Man verfuhr wie bei II beschrieben. Als Vergleichszucker dienten L-Arabinose und D-Fucose. Gefundene Zucker-Mol-Verhältnis: L-Arabinose : D-Fucose = 0.95 : 2.79. GC: *t_R* (min): 1,2,3,4,5-Penta-O-trifluoroacetyl-fucitol 5.8, 1,2,3,4,5-Penta-O-trifluoroacetyl-*l*arabinitol 8.4 und 1,2,3,4,5,6-Hexa-O-trifluoroacetylglucitol 11.6.

3 α , 12 α -Dihydroxy-pimara-8(14),15-dien (V)—Farblose Nadeln aus CHCl₃/Hexan. Schmp. 169 °C. $[\alpha]_D^{20} - 91^\circ$ (*c*=1.72, CHCl₃). ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 0.79 (3H, s), 0.83 (3H, s), 1.02 (3H, s), 1.16 (3H, s), 3.28 (1H, dd, *J*=5 und 10 Hz), 3.43 (1H, dd, *J*=2 und 11 Hz), 5.04 (1H, br s), 5.08 (1H, dd, *J*=2 und 17 Hz), 5.20 (1H, dd, *J*=2 und 11 Hz), 5.90 (1H, dd, *J*=11 und 17 Hz). MS *m/z*: 304.238 (M⁺ für C₂₀H₃₂O₂, Ber. 304.240), 286, 271, 152, 135 (Basis-Peak). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3330, 1460, 1100, 915, 760.

Diacetat von V—15 mg V wurden in 1.5 ml Pyridin gelöst, nach Zusatz der gleichen Menge Acetanhydrid über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen und in üblicher Weise aufgearbeitet. Kristallisiert aus MeOH ergab 8 mg Diacetat. Schmp. 124—125 °C. $[\alpha]_D^{22} - 66.3^\circ$ (*c*=0.5, CHCl₃). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) δ : 0.78 (3H, s), 0.88 (6H, s), 1.03 (3H, s), 2.03 (3H, s), 2.04 (3H, s), 4.48 (1H, dd, *J*=4 und 9 Hz), 4.69 (1H, dd, *J*=11 und 4 Hz), 5.00 (1H, dd, *J*=17 und 2 Hz), 5.04 (1H, br s), 5.10 (1H, dd, *J*=11 und 2 Hz), 5.91 (1H, dd, *J*=17 und 11 Hz). MS *m/z*: 388.2625 (M⁺ für C₂₄H₃₆O₄, Ber. 388.2614), 328, 268, 253, 135 (Basis-Peak).

Jones-Oxydation von V—400 mg V in 40 ml Aceton wurden unter Röhren mit Jones-Reagenz bis zur Orangefärbung versetzt. Nach 20 min wurde die Reaktionslösung in 120 ml Eiswasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde nach dem Waschen und Trocknen eingedampft. Der Rückstand wurde aus MeOH kristallisiert. 330 mg farblose Nadeln (VI) wurden erhalten. Schmp. 118—120 °C. $[\alpha]_D^{23} - 212^\circ$ (*c*=1, CHCl₃). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) δ : 1.05 (3H, s), 1.09 (3H, s), 1.12 (3H, s), 1.17 (3H, s), 5.20 (1H, dd, *J*=17 und 2 Hz), 5.27 (1H, dd, *J*=10 und 2 Hz), 5.29 (1H, br s), 5.86 (1H, dd, *J*=17 und 10 Hz). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 215.3 (s), 211.7 (s), 142.6 (d), 137.3 (s), 127.2 (d), 115.2 (t), 54.4 (d), 53.2 (d), 52.0 (s), 47.7 (s), 38.5 (s), 37.1 (t), 35.2 (t), 34.6 (q), 34.4 (t), 25.8 (q), 23.5 (q), 23.2 (t), 22.2 (t), 14.0 (q). MS *m/z*: 300.2088 (M⁺ für C₂₀H₂₈O₂, Ber. 300.2089), 285, 272, 257, 95 (Basis-Peak). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3090, 1710, 1665, 1630, 995, 935.

Wolff-Kishner-Reduktion von VI—300 mg Diketon (VI) in 15 ml EtOH wurden mit 15 ml Diethylenglykol, 1.5 ml 100 proz. Hydrazinhydrat und 600 mg KOH versetzt und 1 h gekocht. Der Ansatz wurde weitere 2.5 h bei 210 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit verd. HCl neutralisiert und mit 100 ml H₂O verdünnt. Es wurde mit CHCl₃ aufgenommen und die organische Phase nach dem Waschen und Trocknen eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel (30 g) mit Hexan säulenchromatographiert. Ausbeute 200 mg VIII. Farbloses Öl. $[\alpha]_D^{22} - 101^\circ$ (*c*=

0.85, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 0.73 (3H, s), 0.84 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.99 (3H, s), 4.90 (1H, dd, $J=17$ und 2 Hz), 4.93 (1H, dd, $J=11$ und 2 Hz), 5.11 (1H, br s), 5.73 (1H, Sechszett).¹⁴⁾ $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 147.4 (d), 138.6 (s), 128.0 (d), 112.7 (t), 55.0 (d), 51.6 (d), 42.4 (t), 39.4 (t), 38.6 (s), 38.5 (s), 36.0 (t), 36.0 (t), 33.8 (q), 33.4 (s), 29.6 (q), 22.7 (t), 22.2 (q), 19.3 (t), 19.1 (t), 14.9 (q). MS m/z : 272.2496 (M^+ für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$, Ber. 272.2504), 257, 148, 137 (Basis-Peak), 136. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{neat}}$ cm^{-1} : 3090, 1660, 1640, 1000, 920.

OsO₄-Oxydation von VIII und anschließende Perjodsäure-Oxydation—Die Lösung von 95 mg VIII in 15 ml abs. Äther wurde bis auf -20°C abgekühlt und mit 100 mg OsO₄ in 1.5 ml Pyridin versetzt. Die Lösung wurde 20 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand 1 h bei Raumtemperatur mit 86 mg Natriumhydrogensulfit in 1.3 ml H_2O gerührt. Nach dem Eingießen in 30 ml Eiswasser wurde mit 100 ml Äther extrahiert. Die Äther-Schicht wurde nach dem Waschen und Trocknen eingedampft. 83 mg Glykol wurden erhalten, die ohne weitere Reinigung in 15 ml abs. Äther gelöst und mit 75 mg Perjodsäure in 20 ml abs. Äther versetzt wurden.¹⁵⁾ Es wurde 40 min bei Raumtemperatur gerührt und von der ausgefallenen Jodsäure abfiltriert. Das Filtrat wurde mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung, anschließend mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittel wurden 76 mg IX erhalten. 76 mg IX in 0.5 ml MeOH wurden mit 0.3 ml Semicarbazidlösung und 1 ml MeOH versetzt, wobei eine klare Lösung entstand. Nach der Zugabe von 6 Tropfen Pyridin wurde 8 min bei 85°C erhitzt. Das ausgefallene Semicarbazon wurde durch Säulenchromatographie an 20 g Kieselgel mit MeOH- CHCl_3 (1:49) aufgetrennt. Kristallisieren aus MeOH ergab 24 mg Nadeln mit Schmp. 204–205 °C. $[\alpha]_D^{22} - 175^\circ$ ($c=1$, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) δ : 0.74 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.89 (3H, s), 1.09 (3H, s), 5.15 (1H, br s), 5.53 (2H, br s), 6.96 (1H, s), 9.04 (1H, br s). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 159.0 (s), 149.4 (d), 139.5 (s), 127.2 (d), 54.7 (d), 50.8 (d), 42.2 (t), 39.2 (t), 38.5 (s), 38.4 (s), 36.0 (t), 34.6 (t), 33.7 (q), 33.3 (s), 27.1 (q), 22.7 (t), 22.2 (q), 19.4 (t), 19.2 (t), 14.7 (q). MS m/z : 331.2645 (M^+ für $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}$, Ber. 331.2624), 316, 272, 256, 194, 180, 137, 121, 86 (Basis-Peak). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3500, 3175, 3075, 1700, 1630 (schwach), 1590, 1130, 865, 765.

Perjodsäure-Oxydation von 15(R),16-Dihydroxy-*ent*-pimar-8(14)-en (X)—100 mg X in 30 ml abs. Äther wurden mit 80 mg Perjodsäure in 20 ml abs. Äther versetzt und dann wie oben verfahren. 80 mg Rohprodukt wurde erhalten, das ein Semicarbazon mit Schmp. 204 °C ergab. Mischprobe und spektroskopische Daten erwiesen die Identität mit dem oben erwähnten Semicarbazon.

Partialglykosid A (XI)—Farbloses Öl, $[\alpha]_D^{20} - 50^\circ$ ($c=0.60$, MeOH). $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 0.76 (3H, s), 0.81 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.17 (3H, s), 1.31 (3H, d, $J=6$ Hz), 3.64 (3H, s), 4.30 (1H, d, $J=8$ Hz), 4.97 (1H, br s), 5.00 (1H, dd, $J=17$ und 2 Hz), 5.08 (1H, dd, $J=11$ und 2 Hz), 5.94 (1H, dd, $J=17$ und 11 Hz). *Anal.* Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_6$: C, 69.79; H, 9.55. Gef. C, 69.60; H, 9.40.

Smith-Abbau von II—150 mg I in 15 ml MeOH wurde mit einer Lösung aus 210 mg NaIO_4 in 5 ml H_2O versetzt und 90 min bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Zugabe von 30 ml H_2O wurde die Reaktionslösung mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde nach dem Waschen und Trocknen eingeengt, der Rückstand in 15 ml MeOH portionsweise mit 150 mg NaBH_4 versetzt und weitere 30 min gerührt. Der Ansatz wurde mit 2 proz. H_2SO_4 auf pH 2 angesäuert und über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 20 ml H_2O wurde die Lösung mit 120 ml Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde nach dem Waschen und Trocknen eingedampft und der Rückstand an Kieselgel (25 g) mit MeOH- CHCl_3 (1:9, v/v%) säulenchromatographiert. 80 mg farbloses Pulver wurde erhalten. Partialglykosid B (XIII): $[\alpha]_D^{23} - 135^\circ$ ($c=1$, MeOH). $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.80 (3H, s), 0.95 (3H, s), 1.17 (3H, s), 1.38 (3H, s), 1.61 (3H, d, $J=6$ Hz), 3.49 (3H, s), 5.04–5.32 (3H, m), 5.55 (1H, br s), 5.73 (1H, br s), 6.42 (1H, dd, $J=17$ und 11 Hz). MS m/z : 596 (M^+), 578, 304, 287, 269, 161, 135. *Anal.* Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_{10}$: C, 64.40; H, 8.78. Gef. C, 64.21; H, 8.78.

Smith-Abbau von III—23 mg III in 3 ml MeOH wurden mit 32 mg NaIO_4 in 1 ml H_2O zugesetzt und das Reaktionsgemisch wie üblich aufgearbeitet. Nach Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: MeOH- CHCl_3 (1:9, v/v%)) erhielt man 10 mg XIII in amorpher Form. Partialglykosid (XIII): $[\alpha]_D^{23} - 122^\circ$ ($c=0.3$, MeOH). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.78 (3H, s), 0.91 (3H, s), 1.18 (3H, s), 1.40 (3H, s), 3.90 (3H, s), 5.08–5.35 (3H, m), 5.79 (1H, br s), 6.48 (1H, dd, $J=17$ und 11 Hz). MS m/z : 612 (M^+), 594, 304, 287, 269, 177, 135. *Anal.* Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_{11}$: C, 62.72; H, 8.55. Gef. C, 62.89; H, 8.65.

Smith-Abbau von IV—440 mg IV in 80 ml MeOH wurden mit 500 mg NaIO_4 in 30 ml H_2O zugesetzt und das Reaktionsgemisch wie üblich aufgearbeitet. Nach Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: MeOH- CHCl_3 (1:9, v/v%)) erhielt man 82 mg XIV in amorpher Form. Partialglykosid (XIV): $[\alpha]_D^{24} - 119^\circ$ ($c=1$, MeOH). $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.78 (3H, s), 0.90 (3H, s), 1.12 (3H, s), 1.33 (3H, s), 1.44 (3H, d, $J=7$ Hz), 5.02–5.03 (3H, m), 5.62 (1H, br s), 6.36 (1H, dd, $J=17$ und 11 Hz). MS m/z : 582 (M^+), 564, 304, 287, 269, 147, 135. *Anal.* Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_{10}$: C, 63.89; H, 8.65. Gef. C, 63.77; H, 8.72.

Smith-Abbau von XIV—40 mg XIV in 8 ml MeOH wurden mit 30 mg NaIO_4 in 3 ml H_2O zugesetzt und das Reaktionsgemisch wie üblich aufgearbeitet. Nach Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: MeOH- CHCl_3 (1:19, v/v%)) erhielt man 22 mg XV in amorpher Form. 3-O- α -L-Arabinofuranosid (XV) von V: $[\alpha]_D^{22} - 163.6^\circ$ ($c=0.5$, MeOH). $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.78 (3H, s), 0.94 (3H, s), 1.19 (3H, s), 1.37 (3H, s), 5.02–5.30 (3H, m), 5.54 (1H, br m), 6.41 (1H, dd, $J=17$ und 11 Hz). MS m/z : 436.2804 (M^+ für $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_6$, Ber. 436.2825), 304, 287, 269, 152, 135 (Basis-Peak), 133.

Danksagung Wir danken Herrn Prof. K. H. Pegel, Department of Chemistry, University of Natal, Südafrika, für die freundliche Überlassung von $3\alpha, 12\alpha$ -Dihydroxy-*ent*-isopimara-8(14),15-dien.

Literatur und Anmerkungen

- 1) LI. Mitteilung: T. Satake, T. Murakami, Y. Saiki und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 4620 (1984).
- 2) T. Kuraishi, T. Taniguchi, K. Hori, T. Murakami, N. Tanaka, Y. Saiki und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 4409 (1983).
- 3) H. A. Candy, J. M. Pakshong und K. H. Pegel, *J. Chem. Soc. (C)*, **1970**, 2536.
- 4) J. B. Brimacombe, N. Robinson und J. M. Webber, *J. Chem. Soc. (C)*, **1971**, 613.
- 5) a) K. Bock und C. Pederson, *Acta Chem. Scand.*, **B29**, 258 (1975); b) R. Kasai, M. Okihara, J. Asakawa, K. Mizutani und O. Tanaka, *Tetrahedron*, **35**, 1427 (1979).
- 6) M. M. Frèrejacque, *Compt. Rend.*, **230**, 127 (1950).
- 7) H. B. Wood Jr., H. W. Diehl und H. G. Fletcher Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1986 (1957).
- 8) Methylarabinofuranosid wurde nach der Methode von J. W. Green und E. Pacsu (*J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2056 (1938)) synthetisiert und die ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen.
- 9) S. Seo, Y. Tomita, K. Tori und Y. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3331 (1978).
- 10) K. Mizutani, R. Kasai und O. Tanaka, *Carbohydr. Res.*, **87**, 19 (1980).
- 11) A. Lipták, P. Nánási, A. Neszmélyi und H. Wagner, *Tetrahedron*, **36**, 1261 (1980).
- 12) L. M. Lerner, *Carbohydr. Res.*, **36**, 392 (1974).
- 13) I. Kitagawa, T. Nishino, M. Kobayashi und Y. Kyogoku, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 1951 (1981).
- 14) O. E. Edwards und R. S. Rosich, *Can. J. Chem.*, **46**, 1113 (1968).
- 15) R. E. Ireland und J. Newbould, *J. Org. Chem.*, **28**, 23 (1963).