

Über die Bestandteile der Rhizome von *Woodwardia orientalis* Sw.

TAKAO MURAKAMI und CHIU-MING CHEN

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science University of Tokyo¹⁾

(Eingegangen am 19. Mai 1970)

Aus den Rhizomen von *Woodwardia orientalis* Sw. wurden eine Reihe von Phytosterin-Derivaten (freie Sterine, Sterin-Ester, Sterin-Glucoside, veresterte Sterin-Glucoside) und eine neue Triterpen-Verbindung, die wir Woodwardinsäure nannten, isoliert. Die Struktur der Woodwardinsäure wurde als 3 β -Hydroxy-21 β -H- $\Delta^{22(29)}$ -hopen-23-carbonsäure aufgeklärt.

Über die Bestandteile von *Woodwardia orientalis* Sw. (Blechnaceae, Farne) liegen nur wenige Untersuchungen vor. Harada, *et al.*²⁾ haben in Methanol-Extrakt des oberirdischen Teils einige Flavonoid-Verbindungen papierchromatographisch nachgewiesen. Hier wird die chemische Untersuchung der Rhizome beschrieben.

Die Rhizome, die wir im Herbst auf der Halbinsel Miura gesammelt hatten, wurden mit Äther ausgezogen. Der Extrakt wurde, wie im experimentellen Teil beschrieben, aufgearbeitet und eine Reihe von Phytosterin-Derivaten, sowie eine neue Triterpen-Verbindung, die wir als Woodwardinsäure bezeichneten, wurden in kleiner Menge gewonnen.

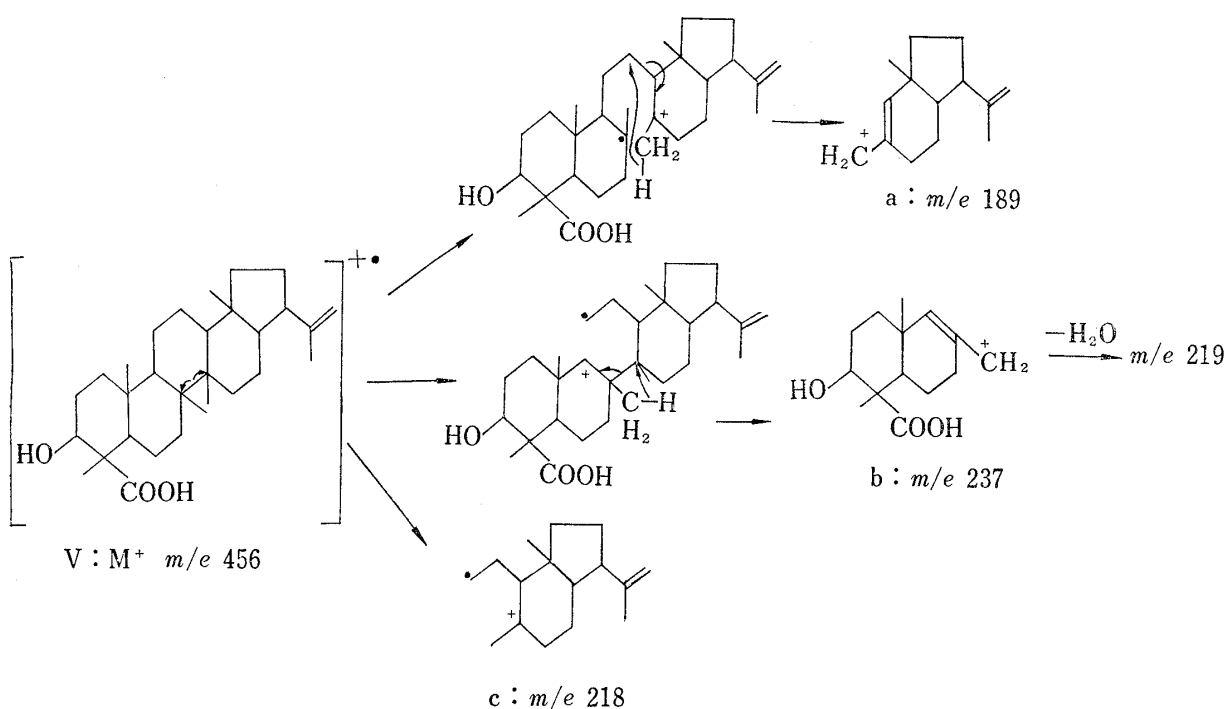
I, Schmp. 67—69°, wurde als ein Gemisch aus β -Sitosterin-palmitat und Campesterin-palmitat charakterisiert; II, Schmp. 135—137°, als ein Gemisch aus β -Sitosterin und Campesterin; III, Smp. 285—287° (Zers.), als ein Gemisch aus β -Sitosterin-D-Glucosid und Campesterin-D-glucosid. Für Substanz (IV), Smp. 163—165° (Zers.), ließ sich aus dem Infrarot (IR)-Spektrum (1740 cm⁻¹, 3450 cm⁻¹) ein verestertes Sterin-glykosid ableiten. Alkali-Hydrolyse lieferte Palmitinsäure und ein Sterin-Glykosid, das durch nachfolgende Säure-Hydrolyse D-Glucose und ein Gemisch aus β -Sitosterin und Campesterin ergab. Um den Anknüpfungspunkt der Säure an den Zucker festzulegen, wurde das Glykosid der Perjodsäure-Oxidation unterworfen, wobei ein Mol-Äqu. Ameisensäure aus einem Mol IV erhalten wurde, somit ist Palmitinsäure in 6-Stellung an den Zucker geknüpft. Es handelte sich demnach bei IV um ein Gemisch aus β -Sitosterin-D-glucosid- und Campesterin-D-glucosid-6'-palmitat.

Veresterte Sterin-Glykoside wie IV sind vermutlich weit in der Natur verbreitet, wurden bisher aber nur aus der Soja-Bohne und der Kartoffel isoliert.³⁾

Woodwardinsäure (V) ist eine farblose Verbindung vom Smp. 273—275° (Zers.), der Summenformel C₃₀H₄₈O₃ und der spez. Drehung $[\alpha]_D^{25} +126^\circ$ ($c=0.05$ in Dioxan). Diese Substanz gibt eine positive Liebermann-Burchard-Reaktion und zeigte mit Tetranitromethan eine gelbe Färbung. Im Bereich von 210—310 nm tritt kein Ultraviolett (UV)-Absorptionsmaximum auf und die Optische Rotierende Dispersion (ORD)-Kurve ist positiv einfach. Im IR-Spektrum (*ca.* 0.7 \times 10⁻³M CCl₄-Lösung) zeigt sich eine OH-Bande bei 3530 cm⁻¹ und eine C=O-Bande einer Carboxylgruppe bei 1695 cm⁻¹. Dies weist auf eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen OH- und Carboxyl-Gruppe hin.⁴⁾ Absorptionen im Bereich bei 884 und 1645 cm⁻¹ weisen auf das Vorliegen einer endständigen Methylengruppe.

1) Stadort: *Ichigaya Funagawara-machi, Shinjuku-ku, Tokyo.*2) T. Harada und Y. Saiki, *Yakugaku Zasshi*, **75**, 267 (1955).3) M. Lepage, *J. Lipid. Res.*, **5**, 587 (1964); T. Kiribuchi, C. S. Chen und S. Funahashi, *Agr. Biol. Chem. (Tokyo)*, **29**, 265 (1965); T. Kiribuchi, T. Mizunaga und S. Funahashi, *ibid.*, **30**, 770 (1966); T. Kiribuchi, N. Yasumatsu und S. Funahashi, *ibid.*, **31**, 1244 (1967).4) A.R.H. Cole und G.T.A. Müller, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1244.

Sie lieferte bei der Veresterung mit Diazomethan einen krist. Methylester (VI), $C_{31}H_{50}O_3$, Smp. 208—211°. Im Nuklear Magnetische Resonanz (NMR)-Spektrum von VI sind die Signale von fünf tertiär gebundenen Methylgruppen als Singulett sichtbar ($\delta=0.75, 0.86, 0.97$ und 1.14 ppm). Das Singulett bei 1.76 ppm ist einer Methylgruppe an einer Vinyl-doppelbindung zuzuordnen, während das Singulett bei 3.74 ppm einer Methylester-Gruppe zugeordnet werden kann. Ferner findet sich das der endständigen Methylengruppe entsprechende Signal bei 4.80 ppm als Singulett. Auf Grund der Summenformel und der bisher beschriebenen Struktur-Merkmale ist Woodwardinsäure eine pentacyclische Triterpen-Struktur zuzuweisen. Im Massenspektrum von V treten der Molekül-Peak (M^+ , m/e 456) und Fragment-Peaks bei m/e 441 (M^+-CH_3), m/e 438 (M^+-H_2O), m/e 413 ($M^+-C_3H_7$) und m/e 441 (M^+-COOH) auf. Daneben gibt V den Basis-Peak bei m/e 189 und Peaks bei m/e 237, sowie m/e 218, die jeweils Fragmentationen a, b und c entsprechen (Schema 1).⁵⁾ m/e 219 entsteht durch Abspaltung von Wasser aus dem Fragment b und nachfolgende Abspaltung der Carboxyl-Gruppe als Kohlendioxid führt zu einem intensiven Peak bei m/e 175. Diese Fragmente ordnen eine OH-Gruppe und eine Carboxyl-Gruppe den Ringen A oder B zu. Da die OH-Gruppe mit einer Carboxyl-Gruppe chelatisiert vorliegt, befindet sich die OH-Gruppe wahrscheinlich am C-Atom 3, mithin die Carboxyl-Gruppe am C-Atom 4.



Schema 1. Massenspektrometrische Fragmentierung von Woodwardinsäure (V)

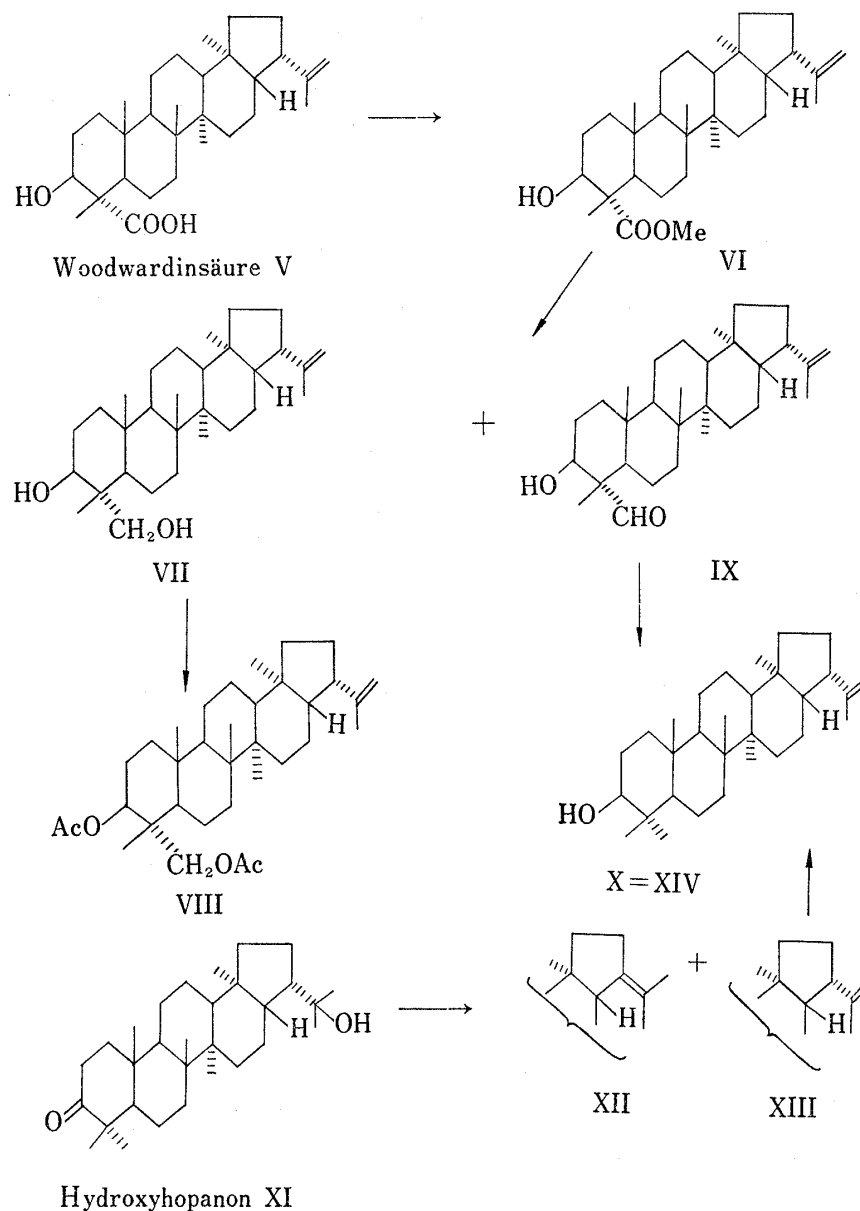
Die Reduktion des Methylesters (VI) mit $LiAlH_4$ ergab ein Diol (VII), $C_{30}H_{50}O_2$, Smp. 224—227° als Hauptprodukt und Aldehyd (IX), $C_{30}H_{48}O_2$, Smp. 203—206° als Nebenprodukt. Diol (VII) lieferte bei der Acetylierung mit Pyridin-Essigsäureanhydrid das Diacetylderivat (VIII), $C_{34}H_{54}O_4$, Smp. 123—125°. Im NMR-Spektrum von VIII erscheinen die 2 Acetyl-Singulette bei 2.02 und 2.07 ppm und das AB-Quartett zentriert bei 3.81 ppm, das der α -äquatorialen CH_2OAc -Gruppe an C-Atom 4 entspricht.⁶⁾ Die endständige Methylengruppe findet sich als Singulett bei 4.8 ppm, überlagert von dem Signal des Protons an C-Atom 3.

5) H. Budzikiewicz, J.M. Wilson und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3688 (1963).

6) A. Gaudemer, J. Polonsky und E. Wenkert, *Bull. Soc. Chem. France*, **1964**, 407.

Die chemische Verschiebung (4.8 ppm) spricht für α -axiale Lage der tertiären Wasserstoff an C-Atom 3.⁷⁾

Bei der Huang–Minlon–Hydrierung von Aldehyd (IX) resultierte Monool (X), $C_{30}H_{50}O$, Schmp. 233–235°, dessen IR-Spektrum Absorptionsbanden bei 3450 cm^{-1} (OH), sowie 3070 , 1640 und 884 cm^{-1} ($C=CH_2$) zeigte. Monool (X) erwies sich jedoch durch Vergleich der Infrarotspektren und nach ihrem chromatographischen Verhalten als eindeutig verschieden von Lupeol und Moretenol.⁸⁾ Es wurde deshalb angenommen, daß es sich in diesem Falle sehr wahrscheinlich um ein Hopan–Derivat handelte.



Schema 2

Hydroxyhopanon⁹⁾ (XI) wurde mit Pyridin und Phosphoroxychlorid dehydratisiert und das entstandene Hopenon-b (XIII) mit $LiAlH_4$ zu Hopenol-b (XIV) reduziert. Monool (X)

7) M. Shamma, R.E. Glick und R.O. Mumma, *J. Org. Chem.*, **27**, 4512 (1962).

8) M.N. Galbraith, C.J. Miller, J.W.L. Rawson, E. Ritchie, J.S. Shannon und W.C. Taylor, *Aust. J. Chem.*, **18**, 226 (1965).

9) W.J. Dunstan, H. Fazakerley, T.G. Halsall und E.R.H. Jones, *Croat. Chim. Acta*, **29**, 173 (1957).

und Hopanol-b (XIV) erwiesen sich sowohl dünn-schichtchromatographisch als auch spektroskopisch identisch. Nach diesen Ergebnissen besitzt Woodwardinsäure die Konstitution einer 3β -Hydroxy-21 β -H- $A^{22(29)}$ -hopan-23-carbonsäure.

Die Entdeckung einer 3-Hydroxyhopan-Verbindung in *Woodwardia orientalis* ist insofern von Interesse, als Verbindungen dieses Typs nach den Übersichten von G. Berti¹⁰⁾ und G. Ponsinet¹¹⁾ mit einer einzigen Ausnahme bisher ausschließlich in den Blüten-Pflanzen aufgefunden wurden. Bei der erwähnten Ausnahme handelt es sich um das Vorkommen von "Pyxinic Acid" in einem Lichen.¹²⁾

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren (in KBr, CCl_4) wurden mit dem Spektrophotometer JASCO-403G von Nihon Bunko mit Gitterprismenaustauscheinheit, die UV-Spektren mit dem Apparat Hitachi ESP-3A gemessen. Die NMR-Spektren wurden mit dem JNM-4H-100 (in $CDCl_3$ mit TMS als internem Standard, $\delta=0.0$ ppm), die Massenspektren mit dem Gerät JMS-01SG gemessen. Zur Messung der ORD-Kurve diente ein Rudolph-Sons-Spektropolarimeter (200 As/80 Q/650).

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden auf dem Mikroheizapparat nach Dr. Hozumi (Yanagimoto-Seisakusho, Kyoto) bestimmt.

Extraktion und Fraktionierung—10 kg getrocknete Rhizome, die wir im Herbst auf der Halbinsel Miura gesammelt hatten, wurden gemahlen und im Extraktionsapparat nach Asahina mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde konzentriert, das ausgefallene weiße Pulver (1 g) abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Dabei wurden 55 g gelb-braune, viskose Rohextrakt erhalten. Diese wurden an Kieselgel chromatographiert. Es wurde mit $CHCl_3$ - $CH_3COO\dot{A}t$ (10:1), danach mit $CHCl_3$ - $CH_3COO\dot{A}t$ (1:1), anschließend mit $CHCl_3$ - $CH_3COO\dot{A}t$ (1:2) eluiert. Aus den Fraktionen mit $CHCl_3$ - $CH_3COO\dot{A}t$ (10:1) konnten Sterinester (I) und Sterin (II) und aus den Fraktionen mit $CHCl_3$ - $CH_3COO\dot{A}t$ (1:2) Steringlykosid Ester (IV) isoliert werden. Aus den Fraktionen mit $CHCl_3$ - $CH_3COO\dot{A}t$ (1:1) wurde Woodwardinsäure (V) gewonnen.

Sterinester (I)—Nach mehrfacher präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Petroläther- $CHCl_3$ (9:2)) wurde kristallines (I) vom Smp. 67–69° (aus Äther) erhalten. IR-Spektrum (in KBr) cm^{-1} : u.a. Banden bei 1740 (Ester), 1178–1325 cm^{-1} (Methylene Kette). 35 mg I wurden in 5 ml Dioxan mit 1 ml 5%-KOH-Lösung 5 Std. bei 90° erhitzt. Nach Zugabe von Wasser wurde in Äther aufgenommen und die Äther-Phase wurde mit H_2O neutral gewaschen, anschließend eingedampft. Der Rückstand wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie ($CHCl_3$) gereinigt und aus Äthanol kristallisierte. Schmp. 136°. Durch Gaschromatographie erwies es sich als ein Gemisch aus β -Sitosterin (87%) und Campesterin (13%). Die wässrige Phase wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und in Äther aufgenommen. Die Äther-Phase wurde mit H_2O neutral gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wurde mit Diazomethan verestert. Durch Gaschromatographie erwies er sich als identisch mit Palmitinsäuremethylester.

Sterin (II)—Farblose Nadeln aus Äthanol. Schmp. 135–137°. Durch IR-Spektren und Gaschromatographie erwies es sich als ein Gemisch aus β -Sitosterin (87%) und Campesterin (13%).

Sterin-Glykoside (III)—Das beim Einengen des Äther-Extrakts ausgefallene Pulver (1 g) wurde mit $CHCl_3$ gewaschen und der Rückstand wurde aus Äthanol umkristallisiert. Farblose feine Nadeln vom Schmp. 285–287° (Zers.). IR-Spektrum (in KBr) cm^{-1} : u.a. Banden bei 3400, 1070 und 1020 cm^{-1} . 100 mg III wurden in 50 ml 7 proz. äthanolischer Salzsäure 5 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde an Kieselgel mit $CHCl_3$ chromatographiert und aus Äthanol kristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 136°. IR-Spektren und Gaschromatographie zeigten, daß es sich um ein Gemisch aus β -Sitosterin und Campesterin handelte. Die wässrige Phase wurde mit Amberlite IR-4B (OH-Form) neutralisiert und eingengt. Papierchromatographisch wurde D-Glucose nachgewiesen (R_f : 0.22, im System $BuOH-CH_3COOH-H_2O$ (4:1:2), D-Glucose 0.22; R_f : 0.21, im System Phenol-Wasser (5:1), D-Glucose 0.21).

Sterin-Glykosid-Ester (IV)—Farblose Kristalle aus Äthanol. Schmp. 163–165° (Zers.). IR-Spektrum (in KBr) cm^{-1} : u.a. Banden bei 1740 (Ester), 3400 (OH), 1070, 1020.

Alkalische Hydrolyse von IV—50 mg IV wurden in 15 ml 0.1N-methanol. KOH-Lösung 20 Minuten bei 38° erwärmt und anschließend mit 10 ml Wasser versetzt. Das ausgefallene weiße Pulver wurde abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Nadelchen vom Schmp. 280° (Zers.). IR-Spektrum (in KBr) ist identisch mit dem von III. Das alkalische Filtrat wurde von Methanol befreit, mit verd. Salzsäure

10) G. Berti und F. Bottari, "Progress in Phytochemistry," Vol. I, Interscience Publishers, 1968, p. 589.

11) G. Ponsinet, G. Ourisson, und A.C. Oehlschlager, "Recent Advances in Phytochemistry," Vol. I, North-Holland Publishing Company, 1968, p. 271.

12) I. Yoshioka, A. Matsuda und I. Kitagawa, *Tetrahedron Letters*, 1966, 613.

angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Äther-Phase wurde abgedampft und mit CH_2N_2 verestert. Gaschromatographisch wurde Palmitinsäuremethylester nachgewiesen.

Oxidation von IV mit NaJO_4 —8.14 mg (10 Mikro-Mole) IV wurden in 10 ml 50 proz. Aceton gelöst, 427.78 mg (0.2M) NaJO_4 (*meta*) zugegeben und 96 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Parallel hierzu wurde ein Blindversuch angesetzt. Das überschüssige Perjodat wurde durch Zugabe von 1 ml Äthylenglykol zersetzt, mit 10 ml Wasser verdünnt und Stickstoff-Strom 10 Min. durchgeleitet, anschließend mit 0.01N-NaOH ($F=1.035$) titriert (Indikator: Methylrot). Verbrauchte 0.01N NaOH-Lösung ($F=1.035$): 1.08 ml, entsprechend 1.12 Mol-Äqu. Ameisensäure aus einem Mol VI.

Isolierung der Woodwardinsäure (V)—Farblose feine Nadelchen aus CHCl_3 . Schmp. 273—275° (Zers.). $[\alpha]_D^{25} + 126^\circ$ ($c=0.054$ in Dioxan). Ausbeute: 150 mg. Sie gibt eine positive Liebermann-Burchard-Reaktion (rotviolette Färbung) und zeigte mit Tetranitromethan eine gelbe Färbung. Nach Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{COOEt}$ (1:1) zeigte sie einen *Rf*-Wert von 0.1. IR-Spektrum (in KBr) cm^{-1} : 3500—3200 (OH), 1704, 1690 (COOH), 3070, 1645, 884 (endständiges Methylen); UV-Spektrum (in Äthanol): kein UV-Absorptionsmaximum oberhalb 210 nm. Massenspektrum: *m/e* 456 (M^+), 441 (M^+-CH_3), 438 ($\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$), 413 ($\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7$), 411 (M^+-COOH), 237, 219, 218, 189 (Basis-Peak), 175. $\text{C}_{30}\text{-H}_{48}\text{O}_3$ Ber. C 78.89, H 10.59; Gef. C 78.60; H 10.69.

Woodwardinsäuremethylester (VI)—100 mg V wurden mit CH_2N_2 verestert. Aus Aceton farblose Nadeln (VI) vom Schmp. 208—211°. $[\alpha]_D^{25} + 166^\circ$ ($c=0.13$ in CHCl_3). $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_3$ Ber. C 79.10, H 10.71; Gef. C 78.92, H 10.56. IR-Spektrum (in KBr) cm^{-1} : 3500 (OH), 1710, 1720, 1740 (Ester), 3050, 1640, 880 (>C=CH_2). NMR-Spektrum (in CDCl_3) ppm: 0.75, S (3H, >CH_3), 0.86, S (3H, >CH_3), 0.97, S (6H, $2 \times \text{>CH}_3$), 1.14, S (3H, >CH_3), 1.76, S (3H, $=\text{C-CH}_3$), 2.55—2.85, M (1H, $-\text{CH-C=}$), 3.74, S (3H, COOCH_3), 4.80, S (2H, >C=CH_2).

Reduktion von Woodwardinsäuremethylester (VI) mit LiAlH_4 —Die Lösung von 100 mg VI in 20 ml abs. Äther wurde portionenweise mit im Ganzen 30 mg LiAlH_4 in 50 ml abs. Äther versetzt und eine Nacht bei 20° stehengelassen. Nach Abkühlen auf 0° wurde mit verd. H_2SO_4 vorsichtig angesäuert, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Phase wurde neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit Benzol- CH_3COOEt (7:3) chromatographiert und es konnten zwei Produkte abgetrennt werden: a) 44 mg Diol (VII) vom Schmp. 224—227° (aus CHCl_3). $[\alpha]_D^{25} + 146^\circ$ ($c=0.27$ in CHCl_3). IR-Spektrum (in KBr) cm^{-1} : 3300 (OH), 3070, 1645, 884 (C=CH_2). $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$, Ber. C 81.39; H 11.38; Gef. C 81.10, H 11.20. 20 mg VII wurden mit Pyridin und Essigsäureanhydrid acetyliert. Farblose Nadeln (VIII) aus Aceton. Schmp. 123—125°, $[\alpha]_D^{25} + 155^\circ$ ($c=0.29$ in CHCl_3). $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_4$ Ber. C 77.52, H 10.33; Gef. C 77.33, H 10.51. IR-Spektrum (in KBr) cm^{-1} : 1745, 1240 (OCOCH_3), 3070, 1645, 884 (C=CH_2). NMR-Spektrum (in CDCl_3) ppm: 0.73, S; 0.82, S; 0.89, S; 0.94, S; 0.98, S (je 3H, $5 \times \text{>CH}_3$); 1.76, S (3H, $=\text{C-CH}_3$), 2.02, S, 2.07, S (je 3H, OCOCH_3); 2.55—2.85, M (1H, >CH-C=); 3.81, Q (2H, $J=12$ Hz, $\text{>CH}_2\text{OAc}$); 4.82, S (2H, >C=CH_2); 4.74—4.90, M (1H, >CH-OAc). b) 26 mg Aldehyd (IX) vom Schmp. 203—206°. $[\alpha]_D^{25} + 165^\circ$ ($c=0.3$ in CHCl_3). Farblose Nadeln aus $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$. $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$: Ber. C 81.76, H 10.98; Gef. C 81.62, H 10.87. IR-Spektrum (in KBr) cm^{-1} : 3370 (OH), 1720 (Aldehyd), 3070, 1645, 880 (C=CH_2). NMR-Spektrum (in CDCl_3) ppm: 0.74, S (3H, >CH_3), 0.89, S (3H, >CH_3), 0.98, S (6H, $\text{>CH}_3 \times 2$), 1.06, S (3H, >CH_3), 1.76, S (3H, $=\text{C-CH}_3$), 2.55—2.85, M (1H, >CH-C=), 3.52, S (1H, >CH-OH), 3.7—3.9, M (1H, >CH-OH), 4.82, S (2H, >C=CH_2), 9.42, S (1H, O=C-H).

Huang-Minlon Reduktion von Aldehyd (IX)—22 mg IX wurden mit 1 ml von 80% Hydrazinhydrat in 3 ml AtOH eine Stunde gekocht. Nach Zusatz von 400 mg KOH und 10 ml Dimethylenglykol wurde das überschüssige Hydrazinhydrat abdestilliert, bis die innere Temperatur auf 190° stieg. Dann wurde weiter 4 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Äther-Phase wurde neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und abgedampft. Aus Aceton 10 mg farblose Nadeln vom Schmp. 233—235°. $[\alpha]_D^{25} + 153^\circ$ ($C=0.29$ in CHCl_3). $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$: Ber. C 84.44, H 11.81; Gef. C 84.21, H 11.54. IR-Spektrum (in KBr) cm^{-1} : 3450 (OH), 3070, 884 (C=CH_2). NMR-Spektrum (in CDCl_3) ppm: 0.74, S, 0.78, S, 0.83, S, 0.95, S (je 3H, >CH_3), 0.99, S (6H, $\text{>CH}_3 \times 2$), 1.76, S (3H, $=\text{C-CH}_3$), 2.55—2.85, M (1H, >CH-C=), 3.1—3.35 (1H, >CH-OH), 4.82, S (2H, >C=CH_2). Die Verbindung war nach Mischprobe, Dünnschichtchromatographie und IR-Spektrum identisch mit Hopanol-b.

Wasserabspaltung von Hydroxyhopanon (XI) mittels POCl_3 —600 mg Hydroxyhopanon wurden in 55 ml Pyridin aufgelöst, mit 6 ml POCl_3 versetzt, über Nacht in der Kälte aufbewahrt und die Lösung in Eiswasser gegossen. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Aceton umgelöst. 450 mg Hopanon (ein Gemisch aus Hopanon-a und -b) vom Schmp. 192—195° wurden erhalten. Durch präparative Dünnschichtchromatographie (das silbernitrat-imprägniertes Kieselgel, CHCl_3) wurden sie weiter gereinigt. Hopanon-b (XII) gab aus Aceton farblose Nadeln vom Schmp. 194°. IR-Spektrum (in KBr) cm^{-1} : u.a. Banden bei 1710 (C=O), 3070, 1645, 880 (C=CH_2).

Reduktion von Hopanon-b (XIII) mit LiAlH_4 —Eine Lösung von 30 mg XIII in 5 ml Tetrahydrofuran wurde nach Zusatz von 30 mg LiAlH_4 30 Minuten gekocht, mit Wasser versetzt, mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Äther-Phase wurde mit H_2O neutral gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und abgedampft. Der Rückstand ergab bei Umlösung aus Aceton 16 mg farblose Nadeln (XIV, Hopanol-b).

vom Schmp. 233—235°. $C_{30}H_{50}O$: Ber. C 84.44, H 11.81; Gef. C 84.25, H 11.56. IR-Spektrum (in KBr) cm^{-1} : u.a. Banden bei 3450 (OH), 3070, 1640, 884 ($C=CH_2$).

Danksagung Herrn Prof. M. Nagasawa aus unserem Institut danken wir für seinen Rat zu dieser Arbeit. Frl. Kawana von unserer Fakultät verdanken wir die NMR-Spektren. Zu danken haben wir ferner Japan Electron Optics Laboratory Ltd. für Massenspektren und den Damen und Herren im Analysen-Zentrum der Universität Tokio für die Mikro-Analysen. Herrn Prof. W.C. Taylor danken wir für die freundliche Überlassung von Moretenol, ebenso Herrn Y. Tachi von der Taisho Pharm. Comp. Ltd. für die Überlassung von Lupeol.