

pressure to give a crystalline solid. Recrystallization from EtOAc gave 20 mg of **12** as colorless needles, mp 285—287°, IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ : 3200—3600 (OH), 855  $\text{cm}^{-1}$ , NMR  $\delta_{\text{ppm}}^{\text{CDCl}_3}$ : 1.21, 1.47, 1.53 and 1.84 (each 3H, s), 3.18 and 4.15 (each 1H, d,  $J=3.0$  Hz, C-2H, C-3H), 4.42 (1H, m, C-6H) and 4.83 (1H, s, C-14H). *Anal.* Calcd. for  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_6$ : C, 65.19; H, 8.75. Found: C, 64.49; H, 9.00.

The IR spectrum and NMR data of **12** were identical with those of natural R-III.

[Chem. Pharm. Bull.]  
26(5)1619—1622(1978)

UDC 547.918.02.04 : 581.192

## Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Pteris vittata* L.<sup>1)</sup>

TOSHIKO SATAKE, TAKAO MURAKAMI,<sup>2a)</sup> YASUHISA SAIKI,<sup>2b)</sup>  
und CHIU-MING CHEN<sup>2c)</sup>

Pharmazeutisches Institut, Naturwissenschaftliche Universität Tokyo,<sup>2a)</sup>  
Department of Pharmaceutical Sciences, Kobe Gakuin University<sup>2b)</sup>  
und Department of Chemistry, National Tsing Hua University<sup>2c)</sup>

(Eingegangen am 20. Oktober 1977)

Aus den oberirdischen Teilen von *Pteris vittata* L. wurden zwei neue Lignanglykoside, d.h., *cis*-Dihydro-dehydro-diconiferylalkohol-9-O- $\beta$ -D-Glukosid (I) und Lariciresinol-9-O- $\beta$ -D-Glukosid (III) isoliert und identifiziert.

**Keywords**—*Pteris vittata*; Pteridaceae; lignans; glucosides; dihydro-dehydro-diconiferylalcohol; lariciresinol; DCCC; NMR; chemotaxonomy

In Fortsetzung der chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen wurde *Pteris vittata* L. (jap. Name: Moejimashida, Fundort: Okinoerabu/Kagoshima-Präfektur, Sammelzeit: August, 1975) auf die Inhaltsstoffe untersucht und aus den oberirdischen Teilen zwei neue Lignan-Glykoside isoliert.

Glykosid A (I) wurde als amorphes Pulver vom  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -23.6^\circ$  ( $c=0.98$ , MeOH) erhalten. Enzymatische Hydrolyse ergab D-Glukose und ein amorphes Aglykon (II),  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$  ( $M^+$  360.1596) vom  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -8.5^\circ$  ( $c=0.96$ , Aceton). Die spektroskopischen Daten des Aglykons (II) sind nur mit der Struktur eines Dihydro-dehydro-diconiferylalkohols vereinbar. *rac*-Dehydro-diconiferylalkohol ist als Modellverbindung<sup>3)</sup> bei der Lignin-Biosynthese bekannt.

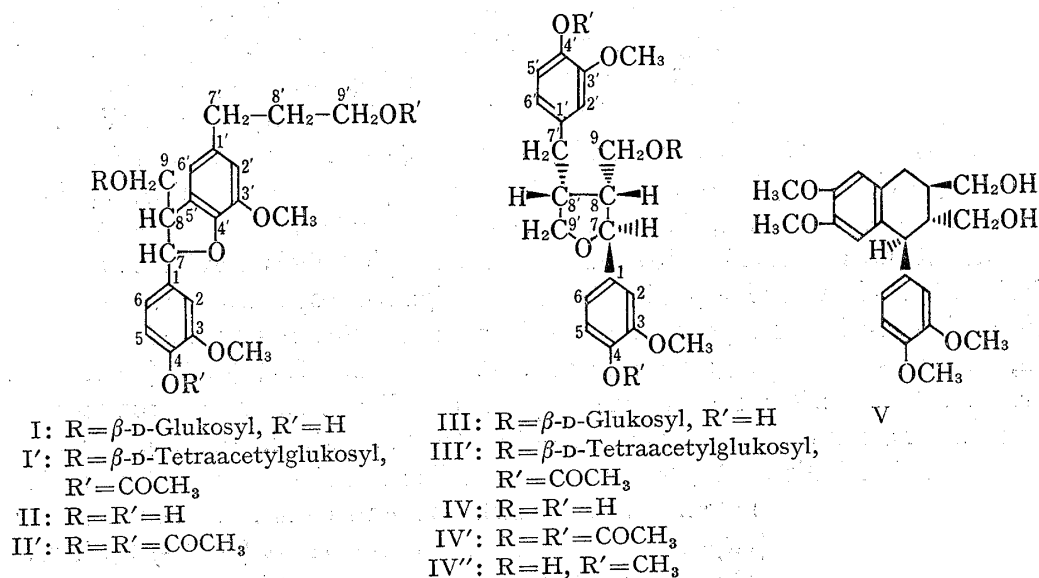
Für die optisch aktiven Dihydro-dehydro-diconiferylalkoholen sind zwei Stereoisomeren beschrieben, d.h., eins ist derjenige vom Schmp. 102—103° und  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +5.4^\circ$  ( $c=2.0$ , Aceton), der Weinges und Mitarbb.<sup>4)</sup> durch Hydrierung des natürlichen Dehydro-diconiferylalkohols erhielten und ein anderer derjenige vom  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} -4.9^\circ$  ( $c=0.91$ , absol. Aceton), der Takemoto und Mitarbb.<sup>5)</sup> durch alkalische Hydrolyse des natürlichen Diferulasäureester des Dihydro-dehydro-diconiferylalkohols erhielten. II erwies sich als identisch mit dem letzteren Isomeren durch Vergleich von Infrarot (IR)- und Kernmagnetische Resonanz (NMR-) Spektren.

Im NMR-Spektrum des Aglykon-Acetats (II') erscheinen die Signale von Protonen der Acetoxy-tragenden Methylengruppen bei 4.07 (2H am C(9'), t,  $J=7$  Hz) und 4.31 (2H am C(9),

- 1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (Pteridaceae) IXX. *Mitteil.*, XVIII. *Mitteil.*: N. Tanaka, M. Kudo, T. Taniguchi, T. Murakami, Y. Saiki, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **26**, 1339 (1978).
- 2) Adresse: a) *Funakawara-Machi, Shinjuku-Ku, Tokyo, 162, Japan*; b) *Arise, Igawatani-Machi, Tarumi-Ku, Kobe, 673, Japan*; c) *Kuang Fu Road, Hsinchu, Taiwan, China*.
- 3) K. Freudenberg, *Nature*, **183**, 1152 (1959).
- 4) K. Weinges, R. Müller, P. Kloss, und H. Jaggy, *Ann. Chem.*, **736**, 170 (1970).
- 5) T. Takemoto, T. Momose, und G. Kusano, *Phytochemistry*, **14**, 1890 (1975).

q,  $J=7$  Hz), von denen erscheint in demjenigen des acetylierten Glykosids (I') lediglich das Signal bei 4.07 (2H, t,  $J=7$  Hz). Folglich ist D-Glukose über die Hydroxygruppe am C(9)  $\beta$ -glykosidisch verbunden. Die Aufspaltung des Signals bei 4.31 in ein Quartett dürfte durch die Verhinderung der Rotationsbewegung um der C(8)-C(9)-Bindung verursacht werden und deutet darauf hin, dass die Hydroxymethylgruppe am C(8) und die Guajacylgruppierung am C(7) in *cis*-Stellung angeordnet sind.<sup>6)</sup> Demnach kommt dem Glykosid A die Struktur eines *cis*-Dihydro-dehydro-diconiferylalkohol-9-O- $\beta$ -D-Glukosids (I) zu. Die absolute Konfiguration konnte wegen der Substanzmangel nicht bestimmt werden.

Glykosid B (III) wurde als amorphes Pulver vom  $[\alpha]_D^{25} -39.77^\circ$  ( $c=0.88$ , Aceton) erhalten. Enzymatische Hydrolyse ergab D-Glukose und ein amorphes Aglykon (IV)  $C_{20}H_{24}O_3$  ( $M^+$  360.1557) vom  $[\alpha]_D^{20} +15.7^\circ$  ( $c=0.35$ , Aceton). Das Massenspektrum (u.a. Bruchstücke bei  $m/e$  151 (42%) und  $m/e$  137 (100%)), die durch Abspaltung des Tetrahydrofuranringes des Guajaepoxylignans entstehen können) und das NMR-Spektrum lassen erkennen, dass ein Guajamonoepoxylignan-Struktur<sup>7)</sup> vorliegt. Nach der Behandlung von III mit methanolischer Schwefelsäure und anschließender Methylierung mit  $CH_2N_2$  erhält man einen Methyläther (V) in farblosen Nadeln vom Schmp. 181–182° und  $[\alpha]_D^{25} +9.30^\circ$  ( $c=0.86$ ,  $CHCl_3$ ), dem aufgrund der spektroskopischen Daten nur die Struktur eines Isolariciresinoldimethyläthers<sup>8)</sup> zukam und der durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wurde. Der Dimethyläther (IV'') des Aglykons (IV) stimmte in den physikalischen Daten mit dem Lariciresinoldimethyläther überein, dennoch sind diejenigen des Aglykons (IV) etwas von den Literaturangaben des Lariciresinols<sup>9)</sup> abweichend. Also handelt es sich bei IV um Lariciresinol. Im NMR-Spektrum des acetylierten Glykosids (III') lassen sich zwei phenolische Acetoxygruppen ermitteln. Daher muss D-Glukose mit der aliphatischen Hydroxygruppe am C(9)  $\beta$ -glykosidisch verbunden sein und kommt dem Glykosid B die Struktur eines Lariciresinol-9-O- $\beta$ -D-glukosids (III) zu.



#### Experimenteller Teil

Die UV-Spektren wurden mit einem Hitachi-Gerät ESP-3A, die IR-Spektren mit einem Hitachi-Gerät 215, die NMR-Spektren mit einem Nihon-Denshi-Gerät JNM-4H-100 (in  $CDCl_3$ -soweit nicht anders

6) C.H. Ludwig, B.J. Nist, und J.L. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1186 (1964).

7) K. Weinges und R. Spänig, "Oxidative Coupling of Phenols," Vol. 1, redigiert von W.I. Taylor und A.R. Battersby, Marcel Dekker, INC., New York, 1967, Seite 323.

8) H. Erdtman und K. Tsuno, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 2021 (1969).

9) K. Weinges, *Chem. Ber.*, **94**, 2522 (1961); R.D. Haworth und W. Kelly, *J. Chem. Soc.*, 1937, 384.

vermerkt mit Tetramethylsilan als innerer Standard) und die Massenspektren mit einem Hitachi-RMU-7M Massenspektrometer mit Direktinfluss-System (Ionisationsenergie 70 eV) aufgenommen. Zur Gaschromatographie wurde ein Shimadzu-Gerät GC-4BM mit Flammenionisationsdetektor (Glas-Kolonnen, 2 m × 5 mm (I.D.), 1.5% SE-30 auf Chromosorb W, Kolonnen Temp. 150°, Trägergas: N<sub>2</sub>, Durchflussgeschwindigkeit: 45 ml/min., Detektor-Temp., 185°) benutzt. Die optischen Drehwerte wurden mit einem JASCO-Polarimeter Modell DIP-SL gemessen.

**Isolierung der Inhaltsstoffe**—600 g der lufttrockenen oberirdischen Teile von *P. vittata* L. (im August 1975 in Okinoerabu gesammelt) wurden zerkleinert und mit heissem MeOH extrahiert. Der MeOH-Extrakt wurde nach der Behandlung mit Aktivkohle bis zur Sirupdicke eingengt. Der Rückstand wurde in 25% MeOH suspendiert und der Reihe nach mit CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOÄt und *n*-Buthanol ausgeschüttelt. Der CH<sub>3</sub>-COOÄt-Auszug hinterliess 2.9 g Rückstand, der durch zweimalige Droplet-Counter-Current-(CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O, 5: 6: 4, man fing Fraktionen zu je 2 ml, Frak. 34—41 lieferten 360 mg ölige Substanz, derer Anthron-Reaktion positiv ausfiel.) und anschliessende wiederholte präparative Dünnschicht-Chromatographie (DC) (CHCl<sub>3</sub>-MeOH, 5: 1) aufgetrennt wurde. Die Zone mit *Rf*: 0.23 ergab 30 mg Glykosid A (I) und die mit *Rf*: 0.29 16 mg Glykosid B (III).

**Glykosid A (I)**—Amorphes Pulver von  $[\alpha]_D^{25} -23.6^\circ$  ( $c=0.98$ , MeOH) UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 237 (4.10), 283 (3.63). IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> 3400 (OH), 2920, 2870, 1600, 1510, 1500, 1460, 1450, 1265, 1210, 1020. MS ( $m/e$ ) 522 (1%, M<sup>+</sup>), 360 (5%, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>), 342 (100%, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O), 327 (37%, 342-CH<sub>3</sub>), 298 (40%, 360-OCH<sub>3</sub> × 2), 137 (22%). NMR (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  1.80 (2H, quintett,  $J=7$  Hz, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.61 (2H, t,  $J=7$  Hz, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.5—4.00 (10H, m), 3.80 (3H, s, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (3H, s, Ar-OCH<sub>3</sub>), 4.35 (1H, d,  $J=7$  Hz, anomeres Proton), 5.55 (1H, d,  $J=6$  Hz, Ar-CH(OR)-CH-), 6.73 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, C(5)-H), 6.78 (1H, dd,  $J=7.5$  Hz, 2 Hz, C(6)-H), 6.98 (1H, d,  $J=2$  Hz, C(2)-H), 6.68—6.85 (2H, m, C(2')-H und C(6')-H).

**Hexaacetat (I')**—15 mg Glykosid A (I) wurden mit je 1 ml Pyridin und Ac<sub>2</sub>O acetyliert und bei Raumtemp. über Nacht stehengelassen. Nach Arbeitung in üblicher Weise wurde das sirupöse Produkt durch DC(Äther-CHCl<sub>3</sub>, 1: 1) auf Platten, die vorher mit 10% methanolischer AgNO<sub>3</sub>-Lösung imprägniert wurden, gereinigt. Ausbeute 10 mg farbloser Sirup von  $[\alpha]_D^{25} -22.60^\circ$  ( $c=0.575$ , CHCl<sub>3</sub>). IR  $\nu_{\max}^{\text{COCl}_4}$  cm<sup>-1</sup> 2930, 2850, 1755, 1750 (OCOCH<sub>3</sub>), 1605, 1505, 1465, 1365, 1220, 1145, 1040, 907. NMR  $\delta$  1.91—2.07 (15 H, s × 5, OCOCH<sub>3</sub> × 5), 1.82—2.1 (2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.27 (3H, s, Ar-OCOCH<sub>3</sub>), 2.62 (2H, t,  $J=7$  Hz, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.82, 3.89 (6H, s × 2, Ar-OCH<sub>3</sub> × 2), 3.55—3.95 (4H, -CH-CH<sub>2</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und C(5'')-H), 4.07 (2H, t,  $J=7$  Hz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCOCH<sub>3</sub>), 4.17 (2H, m, C(6'')-H<sub>2</sub>), 4.54 (1H, breites d,  $J=8$  Hz, anomeres Proton), 4.90—5.20 (3H, m, C(2''), 3'', 4'')-H), 5.55 (1H, d,  $J=6$  Hz, Ar-CH(OR)-CH-), 6.59 (2H, breites d, arom. Protonen), 6.91 (3H, breites s, arom. Protonen).

**Enzymatische Hydrolyse des Glykosids A (I)**—45 mg Glykosid A wurden in 10 ml Acetat-Puffer-Lösung (pH 4.7) gelöst und nach Zusatz von 100 mg  $\beta$ -Glukosidase 96 stdn. bei 36° stehengelassen. Die Reaktionslösung wurde dann mit CH<sub>3</sub>COOÄt ausgezogen, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Beim Abdestillieren des Lösungsmittel blieb schwach braunen Rückstand hinter, der durch DC (Benzol-CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, 1: 1) gereinigt wurde. Ausbeute 20 mg farbloses Pulver (II) von  $[\alpha]_D^{25} -8.5^\circ$  ( $c=0.96$ , Aceton). M<sup>+</sup>  $m/e$  360.1596 (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>, 360.1572). UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 238 (4.10), 284 (3.72). IR  $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$  cm<sup>-1</sup> 3520 (OH), 2930, 1605, 1490, 1460, 1270, 1140, 1035. MS ( $m/e$ ) 360 (68%, M<sup>+</sup>), 342 (100%, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 330 (50%, M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>), 327 (59%, M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>), 137 (81%). NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$  1.78 (2H, quintett,  $J=7$  Hz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 2.60 (2H, t,  $J=7$  Hz, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.49 (2H, d,  $J=7$  Hz, -CH-CH<sub>2</sub>OH), 3.55 (2H, t,  $J=7$  Hz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.77, 3.81 (3H × 2, s × 2, Ar-OCH<sub>3</sub> × 2), 3.73—3.89 (1H, C(8)-H, überdeckt mit den Signalen der Methoxyprotonen), 5.47 (1H, d,  $J=7$  Hz, Ar-CH(OR)-CH-), 6.68 (2H, breites s, C(5,6)-H), 6.77 (1H, d,  $J=2$  Hz, C(2')- oder C(6')-H), 6.80 (1H, d,  $J=2$  Hz, C(6')- oder C(2')-H), 6.98 (1H, d,  $J=2$  Hz, C(2)-H). Die wässrige Schicht lieferte dabei D-Glukose, die als Trimethylsilyläther durch GLC nachgewiesen wurde.

**Triacetat (II') von II**—15 mg Aglykon wurden mit je 1 ml Pyridin und Ac<sub>2</sub>O acetyliert und in üblicher Weise aufgearbeitet. Ausbeute 15 mg farbloses Öl. NMR  $\delta$  2.04 (6H, s, OCOCH<sub>3</sub> × 2), 1.80—2.10 (2H, überdeckt mit den Signalen der Acetoxiprotonen, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.27 (3H, s, Ar-OCOCH<sub>3</sub>), 2.62 (2H, t,  $J=7$  Hz, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.79 (3H, s, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.87 (3H, s, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.70—3.90 (1H, überdeckt mit den Signalen der Methoxyprotonen, C(8)-H), 4.07 (2H, t,  $J=7$  Hz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>), 4.31 (2H, q,  $J=7$  Hz, -CH-CH<sub>2</sub>-OCOCH<sub>3</sub>), 5.46 (1H, d,  $J=7$  Hz, Ar-CH(OR)-CH-), 6.60 (2H, breites s, arom. Protonen), 6.93 (3H, m, arom. Protonen).

**Glykosid B (III)**—Amorphes Pulver von  $[\alpha]_D^{27} -39.77^\circ$  ( $c=0.88$ , Aceton). UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 231 (3.97), 283 (3.57). IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> 3400 (OH), 2920, 1600, 1510, 1450, 1430, 1370, 1270, 1025, 810, 790. MS ( $m/e$ ) 522 (3%, M<sup>+</sup>), 360 (6%, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>), 342 (3%, M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O), 194 (51%), 151 (18%), 137 (52%). NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$  2.40—2.62 (4H, m, Ar-CH<sub>2</sub>-CH- und C(8, 8')-H), 3.84 (6H, s, Ar-OCH<sub>3</sub> × 2), 4.42 (1H, d,  $J=7$  Hz, C(1'')-H), 4.89 (1H, d,  $J=6$  Hz, Ar-CH(OR)-CH-), 6.77 (2H, breites s, arom. Protonen), 6.84 (3H, breites s, arom. Protonen), 7.03 (1H, breites s, arom. Proton).

**Hexaacetat (III')**—15 mg Glykosid A (III) wurden in üblicher Weise acetyliert, aufgearbeitet und dünnschichtchromatographisch getrennt (CHCl<sub>3</sub>-Äther, 10: 1). Ausbeute 8 mg farbloses Öl. IR  $\nu_{\max}^{\text{COCl}_4}$  cm<sup>-1</sup> 2950, 2920, 2850, 1755 (OCOCH<sub>3</sub>), 1600, 1505, 1460, 1415, 1365, 1260, 1035, 900. NMR  $\delta$  1.97, 2.01, 2.02,

2.06 (3H×4, s×4, OCOCH<sub>3</sub>×4), 2.30 (6H, s, Ar-OCOCH<sub>3</sub>×2), 2.40—2.80 (4H, m, Ar-CH<sub>2</sub>-CH- und C(8, 8')-H), 3.84, 3.86 (3H×2, s×2, Ar-OCH<sub>3</sub>×2), 3.60—3.90 (3H, -O-CH<sub>2</sub>-CH- und C(5'')-H), 4.0—4.32 (4H, m, -CH-CH<sub>2</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und C(6'')-H), 4.90 (1H, d, *J*=7 Hz, Ar-CH(OR)CH-), 5.05—5.35 (3H, m, C(2'', 3'', 4'')-H), 6.82 (2H, breites s, arom. Protonen), 6.99 (4H, m, arom. Protonen).

**Enzymatische Hydrolyse des Glykosids B (III)**—30 mg Glykosid A (III) wurden in gleicher Weise, wie oben für Glykosid A (I) beschrieben ist, mit β-Glukosidase hydrolysiert. Nach Aufarbeitung und DC (Benzol-Aceton, 1:1) erhält man 10 mg farblores Pulver (IV) von  $[\alpha]_D^{20} + 15.7^\circ$  (*c*=0.35, Aceton). (Lit.<sup>9</sup>) Schmp. 167—168°,  $[\alpha]_D^{15} + 19.7^\circ$  (*c*=2.23, Aceton). *M*<sup>+</sup> *m/e* 360.1557 (ber. C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>, 360.1572). UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 231 (3.99), 283 (3.62). IR  $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$  cm<sup>-1</sup> 3550, 3400 (OH), 2930, 2850, 1605, 1505, 1460, 1362, 1270, 1240, 1030, 810. MS (*m/e*) 360 (44%, *M*<sup>+</sup>), 205 (11%), 180 (18%), 175 (16%), 153 (22%), 151 (41%), 150 (13%), 138 (16%), 137 (100%). Die wässrige Schicht lieferte dabei D-Glukose, die als Trimethylsilyläther durch GLC nachgewiesen wurde.

**Triacetat (IV')**—15 mg Aglykon (IV) wurden mit je 1 ml Pyridin und Ac<sub>2</sub>O acetyliert und in üblicher Weise aufgearbeitet. Ausbeute 15 mg farblores Öl. IR  $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$  cm<sup>-1</sup> 2925, 2850, 1760, 1735, 1600, 1505, 1460, 1365, 1270, 1195, 1150, 1115, 1035. NMR  $\delta$  2.03 (3H, s, aliph. OCOCH<sub>3</sub>), 2.30 (6H, s, arom. OCOCH<sub>3</sub>×2), 2.50—2.90 (4H, m, Ar-CH<sub>2</sub>-CH- und C(8,8')-H), 3.65—3.8 (1H, m, -OCH<sub>2</sub>H<sub>e</sub>-CH-), 3.83, 3.86 (3H×2, s×2, Ar-OCH<sub>3</sub>×2), 4.14 (1H, m, -OCH<sub>2</sub>H<sub>e</sub>-CH-), 4.30 (2H, m, -CH-CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>), 4.90 (1H, d, *J*=6 Hz, Ar-CH-O-), 6.82, 6.96, 7.01 (6H, m, arom. Protonen).

**Dimethyläther (IV'')**—15 mg IV wurden in 5 ml Methanol wie üblich mit einem grossen Überschuss ätherischer Diazomethan-Lösung methyliert. Nach Arbeitung erhält man aus Äther Dimethyläther (IV'') in farblosen Nadeln vom Schmp. 75—76° (Lit.<sup>9</sup>) Schmp. 79—80° und  $[\alpha]_D^{25} + 26.6^\circ$  (*c*=0.94, Aceton) (Lit.<sup>9</sup>)  $[\alpha]_D^{15} + 22.0^\circ$  (*c*=2.05, Aceton).

**Säure Hydrolyse des Glykosids B (III)**—Eine Lösung von 40 mg III in 5 ml 5% methanolischer Schwefelsäure wurde 6 stdn. unter Rückfluss erhitzt, mit H<sub>2</sub>O verdünnt und mit CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ausgezogen. Beim Eindampfen des org. Lösungsmittel resultierte ein schwach gelblicher Lack, der nach DC (Benzol-Aceton, 1:1) und anschliessender Methylierung mit Diazomethan ca. 10 mg farblose Nadeln (V) aus MeOH-H<sub>2</sub>O vom Schmp. 181—182° und  $[\alpha]_D^{25} + 9.30^\circ$  (*c*=0.86, CHCl<sub>3</sub>) (Lit.<sup>8</sup>) Schmp. 176—178°,  $[\alpha]_D^{25} + 14.8^\circ$  (*c*=1.15, CHCl<sub>3</sub>) ergab. *M*<sup>+</sup> *m/e* 388.1931 (ber. 388.1866). Identifizierung durch Mischprobe und Vergleich der IR -Spektren mit der authentischen Probe. IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> 3250 (OH), 2950, 2880, 2830, 1600, 1590, 1510, 1470, 1450, 1260, 1240, 1150, 1050, 1025. Die wässrige Phase wurde mit IR-4B(OH-Form) neutralisiert und in üblicher Weise aufgearbeitet. D-Glukose wurde als Trimethylsilyläther durch GLC nachgewiesen.

**Danksagung** Wir danken Herrn Prof. G. Kusano von der Tohoku Universität für die Überlassung von Dihydro-dehydro-diconiferylalkohol und Herrn Prof. S. Nishibe von der Higashi Nihon Gakuen Universität für die Überlassung von Isolariciresinol. Ebenso danken wir Frl. N. Sawabe von unserem Institut für die Aufnahme der NMR-Spektren und Frl. K. Ōdachi für die Aufnahme der Massenspektren.