

[Chem. Pharm. Bull.]
[28(6)1859—1863(1980)]

Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Lindsaea chienii* CHING¹⁾

TOSHIKO SATAKE, TAKAO MURAKAMI,^{2a)} YASUHISA SAIKI,^{2b)} und CHIU-MING CHEN^{2c)}

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science University of Tokyo^{2a)}
Department of Pharmaceutical Sciences, Kobe Gakuin University^{2b)} und
Department of Chemistry, National Tsing Hua University^{2c)}

(Eingegangen am 17, Januar 1980)

From the aerial parts of *Lindsaea chienii* CHING a new diterpenoid glycoside (lindokaurenoside C) has been isolated together with lindsaea acid, creticoside A, *trans*-cinnamic acid and *p*-hydroxy-*trans*-cinnamic acid. From spectroscopic evidences and chemical reactions the structure of the new glucoside has been established as *ent*-2 α ,13-dihydroxy-kaura-16-ene 2-O- β -D-glucoside.

Keywords—*Lindsaea chienii*; fern; chemotaxonomy; *ent*-kaurene glucosides; cinnamic acid derivatives; lindsaea acid; spectroscopic methods; chemical reactions

In einer vorhergehenden Mitteilung haben wir über die Isolierung und Strukturaufklärung einer neuartigen Säure, Lindsaeasäure (I) aus *Lindsaea ensifolia* Sw. berichtet.³⁾ Wir haben jetzt aus dem MeOH-Extrakt der oberirdischen Teile von *L. chienii* CHING (jap. Name: Edauchi-hongushida) durch Kombination der konventionellen Methoden mit der "Droplet Counter Current-" Chromatographie zusammen mit den bekannten Verbindungen, Lindsaeasäure (I), *trans*-Zimtsäure, *p*-Hydroxy-*trans*-zimtsäure und Creticosid A (*ent*-2 α ,15 β -Dihydroxykaur-16-en 2-O- β -D-Glukosid)⁴⁾ ein neues Diterpenglykosid (II) der *ent*-Kauren-Reihe, das wir Lindokaurenosid C nennen möchten, isoliert. In der vorliegenden Arbeit wird über die Strukturaufklärung von II berichtet.

Lindokaurenosid C (II), stellt farbloses amorphes Pulver von $[\alpha]_D^{25} -37.0^\circ$ ($c=3.1$, Pyridin) dar. Das Infra-Rot (IR)-Spektrum (KBr) zeigt die Bande der Hydroxygruppe (3350 cm^{-1}) und einer endständigen Methylengruppe (895 cm^{-1}). Acetylierung von II mit Ac₂O und Pyridin ergab ein Tetraacetat (III) vom Schmp. 213—214°, dessen IR-Spektrum auf die Anwesenheit einer weiteren nicht acetylierten Hydroxygruppe (3650 cm^{-1}) hinweist. Enzymatische Hydrolyse von II mit β -Glukosidase lieferte D-Glukose und ein Aglykon (Lindokauren C, IV), farblose Nadeln vom Schmp. 158—158.5°, dessen Summenformel C₂₀H₃₂O₂ sich massenspektroskopisch ergab. Das Protonmagnetische Resonanz (PMR)-Spektrum (CDCl₃, δ) von IV zeigt die Singulette für drei tertiäre Methylgruppe bei 0.86, 0.94 und 1.06 und zwei Singulette (je 1H) bei 4.82 und 4.98 für die endständige Methylengruppe. Bei der Acetylierung mit Ac₂O und Pyridin lieferte IV ein Monoacetat (V) vom Schmp. 163—164°, das ebenfalls noch eine freie Hydroxygruppe enthält. Aus diesen Daten und durch den Vergleich der ¹³C-NMR-Verschiebungen von IV mit denen von *ent*-2 α ,16 β -Dihydroxykauran (VI)⁴⁾ und *ent*-13-Hydroxykaur-16-en-19-carbonsäure (=Steviol, VII)⁵⁾ (siehe Tabelle) lässt sich vermuten, dass es sich bei IV wohl um ein *ent*-Kauren-Derivat mit einer sekundären und tertiären Hydroxygruppe handeln dürfte. Das PMR-Spektrum von IV weist ein Triplett-Triplett ($J=11\text{ Hz}$, 3 Hz) bei 3.93 auf, das aus dem Proton an dem die β -Hydroxygruppe

- 1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen von Filices, XXVI. Mitteil. XXV. Mitteil. T. Murakami, T. Satake, K. Ninomiya, H. Iida, K. Yamauchi, N. Tanaka, Y. Saiki, und C.-M. Chen, *Phytochemistry*, im Druck.
- 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) T. Satake, T. Murakami, Y. Saiki, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 2600 (1978).
- 4) C.-M. Chen und T. Murakami, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 1121; *Chem. Pharm. Bull.*, **19**, 1495 (1971).
- 5) K. Yamasaki, H. Kohda, T. Kobayashi, R. Kasai, und O. Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 1005.

tragenden C-Atom 2 herrührt, es zeigt aber kein Signal des Methinprotons an C-13, das im Spektrum des Creticosids A⁴⁾ bei 2.65 als Multiplett beobachtet wurde. Daher sollte die tertiäre Hydroxygruppe an C-13 lokalisieren. Diese Vermutung wurde durch die folgende Befunde gestützt. Beim Erhitzen von IV in 10 proz. methanolischer Schwefelsäure erhält man ein Keton (VIII), C₂₀H₃₂O₂, vom Schmp. 141° und $[\alpha]_D^{21} -31.0^\circ$ ($c=0.29$, CHCl₃). Die spektroskopischen Daten des Ketons (UV: $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ) 293 (1.60), IR: $\nu_{\max}^{\text{CCl}_4}$ cm⁻¹ 1740, PMR (CDCl₃, δ): 0.87, 0.91, 0.95, 0.98 (je 3H, s), 2.67 (1H, d, $J=19$ Hz), 2.76 (1H, d, $J=19$ Hz), 3.90 (1H, tt, $J=11$ Hz, 3Hz)) sind nur mit der Struktur VIII eines Pinakol-Umlagerungsprodukts von IV vereinbar.⁶⁾ Daher sollte Lindokauren C *ent-2 α ,13*-Dihydroxy-kaur-16-en sein (IV), was durch ¹³C-NMR-Daten bestätigt werden kann.

TABELLE. ¹³C-NMR-Daten (in C₅D₅N und δ in ppm) von II, IV, VI und VII

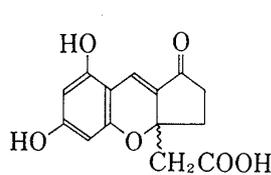
C-Atom	II	IV	VI	VII	C-Atom	II	IV	VI	VII
1	47.4	50.4	50.4	41.0	11	20.4	20.7	18.5	20.8
2	72.1	63.9	63.9	19.8	12	40.6	40.9	27.3	40.7
3	47.8	52.1	52.3	38.6	13	79.6	79.8	49.3	79.8
4	34.5	34.8	34.9	43.9	14	47.8	47.6	38.1	47.5
5	55.8	55.9	56.0	57.0	15	48.1	48.2	58.7	48.1
6	20.1	20.3	20.5	22.6	16	157.1	157.5	77.8	157.6
7	41.4	41.6	42.4	41.8	17	102.9	102.9	25.0	102.9
8	41.5	41.7	45.4	41.8	18	33.8	33.9	33.9	29.3
9	54.8	55.0	57.1	54.3	19	22.4	22.7	22.6	179.9
10	40.8	41.0	41.2	39.8	20	18.5	18.8	19.1	15.9

Bei der Oxidation von IV mit CrO₃-Pyridin-Komplex und der anschliessenden Wolff-Kischner-Reduktion bildet sich ein Monool (IX). Das IR-Spektrum von IX weist keine Bande für endständige Methylengruppe, wohl aber charakteristische Absorptionen für die trisubstituierte Doppelbindung (815 und 800 cm⁻¹) auf. Das PMR-Spektrum zeigt ein olefinisches Protonsignal bei 5.08 (1H, s) und ein olefinisches Methylprotonensignal bei 1.65 (3H, s), während sich die im Spektrum von IV beobachtete Signale bei 4.82 und 4.98 für die endständige Methylengruppe nicht nachweisen liessen. Dieses Ergebnis beweist, dass hierbei eine Isomerisierung der Doppelbindung stattgefunden hat. Das Hydrierungsprodukt von IX mit Pd-Kohle,⁷⁾ Schmp. 147—148°, stimmte in allen Eigenschaften mit *ent-13*-Hydroxy-16 α -kauran (X) überein.⁸⁾ Also ist Lindokauren C *ent-2 α ,13*-Dihydroxy-kaur-16-en (IV) und IX *ent-13*-Hydroxy-kaur-15-en. Die β -glukosidische Bindung ergab sich aus der Hydrolyse mit β -Glukosidase und dem PMR-Spektrum von II, in dem sich eine Kopplungskonstante von $J=8$ Hz für das anomere Proton der Glukose messen lässt, wie sie für β -glykosidische Bindungen typisch ist. Die Verknüpfungsstelle der D-Glukose mit dem Aglykon konnte den PMR-Spektren entnommen werden. Im PMR-Spektrum von III erscheint das Hydroxymethinproton an C-2 bei 3.60—3.90 (2H, m, überdeckt durch 5'-Proton des Zuckers), während in demjenigen von V das nach 5.10 (s) verschoben ist. Also handelt es sich um 2-O-Glukosid, was durch Vergleich der ¹³C-NMR-Verschiebungen von II und IV gestützt wird. Dem Lindokaurensid C kommt damit die Struktur des *ent-2 α ,13*-Dihydroxy-kaur-16-en 2-O- β -D-Glukosid zu.

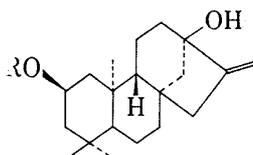
6) E. Mosettig und W.R. Nes, *J. Org. Chem.*, **20**, 884 (1955); F. Dolder, H. Lichti, E. Mosettig, und P. Quitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 246 (1960).

7) F. Piozzi, P. Venturella, A. Bellino, und R. Mondelli, *Tetrahedron*, **24**, 4073 (1968).

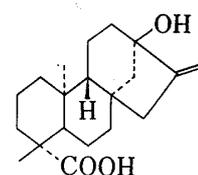
8) E. Mosettig, U. Beglinger, F. Dolder, H. Lichti, P. Quitt, und J.A. Waters, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2306 (1963).



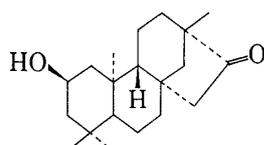
I



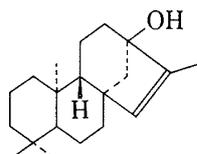
- II : R = β -D-Glukosyl
 III : R = β -D-Tetraacetylglukosyl
 IV : R = H
 V : R = COCH₃



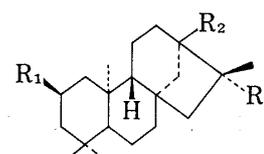
VII



VIII



IX



- VI : R₁ = OH, R₂ = H
 X : R₁ = H, R₂ = OH

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren wurden mit einem Hitachi-Gerät ESP-3A, die IR-Spektren mit einem Hitachi-Gerät 215, die PMR- und ¹³C-NMR-Spektren mit einem JEOL-Gerät JNM-FX-100S (in CDCl₃ oder C₅D₅N mit Tetramethylsilan als innerer Standard, bei 25 MHz und 25°; Spektrale Breite: 5 KHz, Pulswinkel: 45°, Wartezeit: 0.4 sec, Datenpunkte: 8192, Repetitionszeit: 2.5 sec) und die Massenspektren mit einem Hitachi-RMU-7M-Massenspektrometer mit Direkteinlass-System (Elektronenstossenergie: 70 eV, Beschleunigungsspannung: 2 KV, Proben temperatur: 100°, Ionenquellentemperatur: 150°) aufgenommen. Zur Gaschromatographie wurde ein Shimadzu-Gerät GC-4BM mit Flammenionisationsdetektor (Glas-Kolonne, 2 m × 5 mm (I.D.)), 1.5% SE-30 auf Chromosorb W, Kolonnentemperatur: 170°, Trägergas: N₂, Durchfluss-Geschwindigkeit: 40 ml/min., Detektor-Temp.: 188°) benutzt. Zur DCCC benutzt man 200 Glaskolonnen (60 cm × 2.4 mm (I.D.)), die miteinander mit Teflon-Röhrchen (0.5 mm (I.D.)) verbunden sind, die obere Schicht des Lösungsmittelsystems CHCl₃/MeOH/H₂O (4:4:3) für die mobile Phase und die untere für die stationäre. Flussgeschwindigkeit: 20 ml/h. Die Eluate wurden in Fraktionen zu je 1 ml aufgefangen.

Isolierung der Inhaltsstoffe—250 g lufttrockene oberirdische Teile von *L. chienii* CHING, die im Juli 1973 in Owase/Mie-Präfektur gesammelt worden waren, wurden zerkleinert und mit hiessem MeOH (1.8 l × 5) extrahiert. Der konzentrierte MeOH-Extrakt (350 ml) wurde in der doppelten Menge Wasser suspendiert, nacheinander mit Äther (1 l × 3) und Essigsäureäthylester (1 l × 3) ausgeschüttelt. Der konzentrierte Äther-Extrakt (1 l) wurde über eine Aktivkohlesäule (20 g Aktivkohle, Säule: 4 × 12 cm) mit MeOH eluiert. Die Eluate wurden zur Trockne gebracht (6.6 g) und an 50 g Kieselgel mit CHCl₃/MeOH steigender Polarität entwickelt. Die mit CHCl₃ eluierten Fraktionen ergaben 240 mg Rückstand, der dünnschichtchromatographisch (CHCl₃/MeOH, 20:1) aufgetrennt wurde. Aus der Zone mit *R_f* 0.3 isoliert man 22 mg *trans*-Zimtsäure. Die mit CHCl₃/MeOH (97:3) eluierten ergaben 170 mg Rückstand, aus dem nach Rechromatographie an 17 g Kieselgel mit CHCl₃/MeOH (40:1) 12 mg *p*-Hydroxy-*trans*-zimtsäure gewonnen wurde. Die mit CHCl₃/MeOH (9:1) eluierten ergaben 470 mg Rückstand, der an 40 g Kieselgel mit CHCl₃/MeOH (15:1) rechromatographiert wurde. Dabei erhielt man 28 mg Creticosid A und 52 mg II. Die mit CHCl₃/MeOH (4:1) eluierten ergaben 800 mg Rückstand, der nach DCCC und anschließender präparativer Dünnschichtchromatographie (DC) (CHCl₃/MeOH, 2:1) 3 mg I lieferte. Der Rückstand (1.8 g) des Essigsäureäthylester-Extrakts wurde ebenfalls über eine Aktivkohlesäule (200 mg Aktivkohle, Säule: 1 × 10 cm) mit MeOH eluiert und die Eluate wurden nach Eindampfen durch DCCC aufgetrennt. Frak. 130—153 ergaben 50 mg II und Frak. 161—182 5 mg Creticosid A. Frak. 41—56 wurden nach Abdampfen in wenig MeOH gelöst und mit einem kleinen Überschuss der ätherischen Diazomethan-Lösung versetzt und über Nacht stehengelassen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch präparative DC (CHCl₃/MeOH, 50:1) gereinigt, wobei 5 mg Methylierungsprodukte von I gewonnen wurden.

Methylierungsprodukt von I—Farblose Nadeln vom Schmp. 130° aus Äthanol. PMR (CDCl₃) δ : 1.80—2.12 (2H, m, -CH₂-CH₂-C-), 2.48, 4.81 (2H, AB-q, *J* = 15 Hz, -CH₂-COOCH₃), 2.98—3.28 (2H, m, -CO-CH₂-CH₂-), 3.71 (3H, s, -COOCH₃), 3.86, 3.90 (je 3H, s, OCH₃), 6.28 (1H, s, -C=CH-), 6.38 (2H, s, Ar-H). Im Mischschmelzpunkt mit authentischer Probe keine Depression. Übereinstimmung in IR- und PMR-Spektren.

trans-Zimtsäure—Nadeln aus $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$, Schmp. 131—132°, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} 2900 (br), 1670 (COOH), 1600 (sh), 1575, 1495, 1450, 765, 705 (monosubstituiert. Benzolring), 1625, 975 (*trans*-Doppelbindung). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ) 216 (4.14), 221 (4.07), 272 (4.18). PMR (CCl_4) δ : 6.22 (1H, d, $J=16$ Hz, Ar-CH=CH-CO), 7.05—7.45 (5H, m, arom. H), 7.62 (1H, d, $J=16$ Hz, Ar-CH=CH-CO). In jeder Hinsicht identisch mit authentischer *trans*-Zimtsäure.

p-Hydroxy-trans-zimtsäure—Nadeln aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$. Schmp. 207—208°. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} 3350 (OH), 1665 (COOH), 1600, 1585, 1510, 1450, 830 (*p*-substituiert. Benzolring), 1625, 975 (*trans*-Doppelbindung). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ) 226 (4.02), 288 (4.28). PMR (CD_3OD) δ : 6.15 (1H, d, $J=16$ Hz, Ar-CH=CH-CO), 6.70 (2H, d, $J=9$ Hz), 7.65 (2H, d, $J=9$ Hz), 7.51 (2H, d, $J=16$ Hz, Ar-CH=CH-CO). In jeder Hinsicht identisch mit authentischer *p*-Hydroxy-*trans*-zimtsäure.

Creticosid A—Nadeln aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$. Schmp. 183—184° (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -63.69° ($c=0.73$, Pyridin). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} 3400 (OH), 2925, 2855, 1640, 895 (endständiges Methylen), 1450, 1390, 1370, 1070, 1020. PMR (CD_3OD) δ : 0.89 (3H, s), 0.96 (3H, s), 1.12 (3H, s), 2.65 (1H, m, C-13-H), 3.02—3.20 (überdeckt durch Protonen des Lösungsmittel, m, C-2',3',4' und 5'-H), 3.52—4.20 (3H, m, C-2-H und C-6'-H), 4.37 (1H, d, $J=8$ Hz, anom. H), 5.07, 5.17 (je 1H, s, endständige Methylenprotonen), MS m/e : 466 (M^+ , 0.7%), 448 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 1.4%), 304 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, 34%), 286 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$, 100%), 271 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$, 89%), 287 (68%), 269 (68%), 203 (57%). Spektroskopische Daten stimmen mit denen von Creticosid A überein.

Lindokaurenosid C (II)—Farbloses amorphes Pulver von $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -37.08° ($c=3.1$, Pyridin). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} 3350 (OH), 2930, 2870, 1450, 1390, 1370, 1070, 1660, 895 (endständiges Methylen). PMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.76, 0.88, 0.90 (je 3H, s), 3.72—4.60 (7H, m), 5.00 (1H, d, $J=8$ Hz, anom. H), 4.96 (1H, br. s), 5.40 (1H, br. s). MS m/e : 466 (M^+ , 1.5%), 448 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 1.5%), 430 ($\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O}$, 2%), 304 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, 7%), 287 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 - \text{OH}$, 100%), 286 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$, 49%), 269 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 - \text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, 53%).

Tetraacetat (III)—17 mg Glukosid (II) wurden mit je 1 ml Pyridin und Ac_2O acetyliert und bei Raumtemperatur über Nacht stehengelassen. Nach Aufarbeitung in üblicher Weise wurde das Produkt durch Dickschichtchromatographie ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, 10:1) auf Kieselgel-Platten gereinigt. 11 mg Nadeln vom Schmp. 213—214° aus $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3650, 2925, 2850, 1740, 1440, 1360, 1220, 1030, 1610, 900. PMR (CDCl_3) δ : 0.87, 0.94, 1.06 (je 3H, s), 2.01, 2.05, 2.08 (12H, je s, $\text{COCH}_3 \times 4$), 3.60—3.90 (2H, m, C-5'-H und C-2-H), 4.21 (2H, m, C-6'-H), 4.60 (1H, d, $J=8$ Hz, anom. H), 4.80—5.30 (5H, m, endständige Methylenprotonen und C-2', 3', 4'-H). MS m/e : 331 (67%), 287 (68%), 286 (51%), 271 (13%), 269 (37%), 229 (6%), 211 (5%), 169 (100%).

Enzymatische Hydrolyse von II—45 mg Glukosid (II) wurden in 5 ml Acetat-Puffer-Lösung (pH 4.3) gelöst und nach Zusatz von β -Glukosidase 100 h bei 40° stehengelassen. Die Reaktionslösung wurde dann mit $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ausgezogen, die $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ -Schicht mit H_2O gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nachdem Abdestillieren des Lösungsmittel wurde der Rückstand durch DC ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, 10:1) gereinigt. 10 mg Nadeln vom Schmp. 158—158.5° und $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -44.61° ($c=0.50$, CHCl_3) aus Benzol. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} 3300 (OH), 2925, 2850, 1445, 1385, 1365, 1025, 1640, 875 (endständiges Methylen). PMR (CDCl_3) δ : 0.86, 0.94, 1.06 (je 3H, s), 3.93 (1H, tt, $J=3$ Hz und 11 Hz), 4.82 (1H, br. s), 4.98 (1H, br. s). MS m/e : 304.2379 (M^+ für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$, ber. 304.2402, 100%), 286 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 24%), 271 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$, 40%), 268 ($\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O}$, 20%), 253 ($\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{CH}_3$, 34%), 248 (55%), 229 (23%). Die wässrige Schicht wurde durch Cellophan dialysiert und die äussere Lösung nach Eindampfen an 7 g Kieselgel mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (7:3:0.5) chromatographiert. 3.8 mg farblose Sirup von $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ $+37.7^\circ$ ($c=0.38$, H_2O) wurden mit Hexamethyldisilazan und Trimethylchlorosilan in Pyridin bei Raumtemperatur silyliert. GC t_{R} : 8.6, 12.0 (D-Glukose, 8.6, 12.0).

Monoacetate (V)—8 mg Lindokauren C (IV) wurden in üblicher Weise acetyliert. 6.5 mg Tafeln aus $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$. Schmp. 163—164°. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3600, 3070, 2930, 2860, 1730, 1660, 1450, 1390, 1360, 1245, 1025, 955, 895, 880. PMR (CDCl_3) δ : 0.95, 0.91, 1.13 (je 3H, s), 2.02 (3H, s), 4.84 (1H, br. s), 5.00 (1H, br. s), 5.10 (1H, tt, $J=12$ Hz und 4 Hz, C-2-H, teilweise überdeckt durch endständige Methylenprotonen).

Pinakol-Umlagerung von IV—16 mg von IV wurden in 0.5 ml MeOH gelöst und nach Zusatz von 0.5 ml H_2O und 1 ml 20% methanolischer H_2SO_4 6 h unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde in H_2O eingegossen, mit CHCl_3 ausgeschüttelt und die CHCl_3 -Phase mit H_2O gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und schliesslich eingengt. 7.8 mg farblose Nadeln aus Petroäther. Schmp. 141—141.5°. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -31.0° ($c=0.29$, CHCl_3). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 293 (1.60). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3600 (OH), 2925, 2850, 1740, 1360, 1390, 1370, 1030. PMR (CDCl_3) δ : 0.87, 0.91, 0.95, 0.98 (je 3H, s), 2.67 (1H, d, $J=19$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 2.70 (1H, d, $J=19$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 3.90 (1H, tt, $J=11$ Hz und 3 Hz, $-\text{CH}-\text{OH}$). MS m/e : 304.2407 (M^+ für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$, ber. 304.2402, 29%), 286 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 21%), 271 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$, 53%), 260 (12%), 245 (81%), 230 (100%).

Partialsynthese von X aus IV—10 mg IV wurden mit CrO_3 -Pyridin-Komplex (bereitet aus 1 g CrO_3 und 10 ml Pyridin) in 2 ml Pyridin 12 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Man erhielt 6 mg Keton. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} 3600, 2930, 1700, 1460, 1450, 1390, 1370, 1285, 1090, 900, 890. PMR (CDCl_3) δ : 0.88 (3H, s, CH_3), 1.02 (3H, s, CH_3), 1.06 (3H, s, CH_3), 4.82 (1H, br. s), 4.98 (1H, br. s). 6 mg Keton wurden mit 2 ml Diäthylenglykol, 0.5 ml Hydrazinhydrat und 120 mg KOH in 2 ml EtOH 1 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren eines Gemisches von EtOH, H_2O und Hydrazinhydrat wurde weiter 4 h bei 210—220° (Ölbadtemperatur) unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde in üblicher Weise aufgearbeitet. Man reinigte durch präparative DC (CHCl_3 : MeOH, 30:1) und erhielt 3 mg Monool (IX). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2920, 2830, 1450, 1385, 1365, 1260, 1110, 1090, 815, 800. PMR (CDCl_3) δ 0.79 (3H, s, CH_3), 0.84 (3H, s, CH_3), 1.00

(3H, s, CH₃), 1.64 (3H, s, -CH=C-CH₃), 5.08 (1H, br.s, -CH=C-), MS *m/e*: 288 (M⁺, 47%), 273 (M⁺-CH₃, 6%), 247 (100%). 3 mg IX wurden mit Pd-Kohle in HOAc bis zur Sättigung hydriert. Nach Kristallisieren aus Hexan wurden 2 mg Nadeln vom Schmp. 147—148° (lit.⁸) Schmp. 147—148° und $[\alpha]_D^{20} -24.8^\circ$ ($c=0.20$, CHCl₃) (lit.⁸) $[\alpha]_D^{20} -24.4^\circ \pm 1.4$ ($c=1.11$, CHCl₃). IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 2910, 2850, 1450, 1385, 1370, 1260, 1100, 1025. PMR (CDCl₃) δ : 0.79 (3H, s, CH₃), 0.84 (3H, s, CH₃), 0.96 (3H, d, $J=6$ Hz, -CH-CH₃), 0.99 (3H, s, CH₃). MS *m/e*: 290.2580 (M⁺ für C₂₀H₃₄O, ber. 290.2610, 13%), 275 (M⁺-CH₃, 6%), 247 (100%).

Danksagung Wir danken Herrn Prof. O. Tanaka, Hiroshima University für die freundliche Überlassung des Steviols.