

[Chem. Pharm. Bull.]
28(6)1869—1872(1980)

Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen von Filices. XXVII.¹⁾
Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Dennstaedtia*
***wilfordii* (MOORE) CHRIST.**

TAKAO MURAKAMI, HIROSHI WADA, NOBUTOSHI TANAKA,^{2a)}
YASUHISA SAIKI,^{2b)} und CHIU-MING CHEN^{2c)}

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

(Eingegangen am 24. Januar 1980)

From the aerial parts of *Dennstaedtia wilfordii* (MOORE) CHRIST. three new pterosins (pterolacton A, B and dennstopterosin) and two new pterosides (pterolacton A 3-O- β -D-glucoside and pterolacton A 3-O- β -D-(4'-*p*-coumaroyl)-glucoside) have been isolated together with pterosin A, D and L. Their structures have been established from spectroscopic evidences and chemical reactions.

Keywords—*Dennstaedtia wilfordii*; fern; chemotaxonomy; pterosins; pterosides; structures; spectroscopic methods; chemical reactions

Aus den oberirdischen Teilen von *D. wilfordii* (MOORE) CHRIST. haben Akabori und Mitarbb.³⁾ Pinocembrin-7-O- β -neohesperidosid, Pinocembrin-7-O- β -D-glukosid, Isoquercitrin und Astragalin isoliert. In Fortsetzung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen von Filices haben wir die Inhaltsstoffe derselben Pflanze erneut untersucht und neben den bekannten Verbindungen, Pterosin A, D und L,⁴⁾ drei neue Sesquiterpene (I, II und III) und zwei neue Glykoside (IV und V), die ebenfalls Pterosin-Derivate darstellen, isoliert. Bei I und II, wie die Infrarot (IR)-Spektren (1720 cm^{-1}) zeigen, liegt δ -Lacton,

TABELLE I. PMR-Verschiebungen von I, II, III und VI
(60 MHz, δ in ppm und J in Hz)

	VI (in CD ₃ OD)	I (in CDCl ₃)	II (in CDCl ₃ / CD ₃ OD: 3/1)	II (in C ₅ D ₅ N)	III (in CDCl ₃)
CH ₃ \C-2	1.03	1.13	1.19	1.40	1.10
R'\C-2	1.17	1.27	3.70—3.85 ^{a)}	4.20	1.21
(CH ₃)	(CH ₃)	(CH ₃)	(CH ₂ OH)	(CH ₂ OH)	(CH ₃)
H-C-3	4.79	4.87	4.90	5.20	4.72
H-C-4	7.32	8.25	8.19	8.54	7.24
CH ₃ -C-5	2.46	—	—	—	2.42
CH ₃ -C-7	2.62	2.61	2.62	2.53	2.63
H ₂ -C-8	2.97	3.01	3.03	2.75	2.98
	(<i>t</i> , $J=8$)	(<i>t</i> , $J=6$)	(<i>t</i> , $J=6$)	(<i>t</i> , $J=6$)	(<i>t</i> , $J=6$)
H ₂ -C-9	3.61	4.50	4.50	4.36	3.41
	(<i>t</i> , $J=8$)	(<i>t</i> , $J=6$)	(<i>t</i> , $J=6$)	(<i>t</i> , $J=6$)	(<i>t</i> , $J=6$)
CH ₃ -O	—	—	—	—	3.30

a) Diese Signale werden durch die Protonen des Wassers überdeckt.

- 1) XXVI. Mitteil. T. Satake, T. Murakami, Y. Saiki, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 1859 (1980).
2) Adresse: a) *Funakawara-Machi, Shinjuku-ku, Tokyo, 162, Japan*; b) *Arise, Igawatani-Machi, Tarumi-ku, Kobe, 673, Japan*; c) *Kuang Fu Road, Hinchu, Taiwan, China*.
3) Y. Akabori und M. Hasegawa, *Bot. Mag. Tokyo*, **83**, 263 (1970).
4) M. Fukuoka, M. Kuroyanagi, K. Yoshihira, und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 2365 (1978).

TABELLE II. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von I, IV und V
(in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ und δ in ppm)

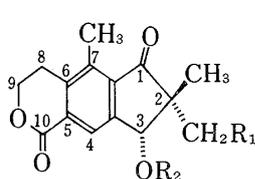
C	I	IV	V
1	209.6	208.9	208.8
2	52.6	52.3	52.3
3	76.4	85.2	85.4
4	125.5	126.3	126.3
8	24.6	24.7	24.7
9	66.9	66.8	66.8
10	164.9	164.6	164.6
1'		106.3	106.1
2'		75.1	75.3
3'		78.3	75.9 ^{a)}
4'		71.6	72.4
5'		78.6	76.4 ^{a)}
6'		62.8	62.2

a) Die Zuordnungen sind eventuell austauschbar.

das mit Benzol-Ring konjugiert ist, vor. Wir möchten sie als Pterolacton A und B bezeichnen.

Pterolacton A(I) mit der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ stellt farbloses Öl dar. Ein Vergleich des Protonenmagnetische-Resonanz(PMR)-Spektrums von I mit dem von Pterosin D (VI) zeigt (siehe Tabelle I), dass ein Singulett der aromatischen Methylgruppe an C-5 fehlt und ein Singulett eines aromatischen Protons an C-4 sowie ein Triplett der Protonen an C-9 nach stark tieferen Feldern verschoben sind. Daher anstelle einer Methylgruppe dürfte an C-5 eine Carboxylgruppe sitzen, die mit der Hydroxygruppe der Seitenkette δ -Lacton bildet, was durch ^{13}C -NMR-Spektrum von I bestätigt wird (siehe Tabelle II). Reduktion eines Tosylats von I mit NaI und Zn-Pulver in Glyme⁵⁾ lieferte ein Produkt vom Schmp. 123° , das in allen Eigenschaften eines Jones-Oxidationsprodukt des Calomelanolactons (VII), dessen Struktur durch Röntgen-Analyse bestimmt worden ist,⁶⁾ stimmte überein. Aus CD-Daten ergibt sich (3*R*)-Konfiguration.⁷⁾ Bei LiAlH_4 -Reduktion ergab I die Epimerenpaaren, die mit den LiAlH_4 -Reduktionsprodukten von Pterosin X(VIII)⁸⁾ identisch waren. Es handelt sich bei Pterolacton A um ein (3*R*)-Hydroxy-derivat von VI.

Glykosid IV mit der Summenformel $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_9$ stellt farblose Nadeln vom Schmp. $143\text{--}145^\circ$ dar und lieferte ein Tetraacetat vom Schmp. $197\text{--}199^\circ$. Durch enzymatische Hydrolyse

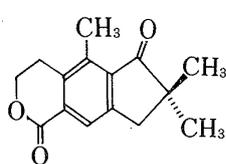


I : $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$

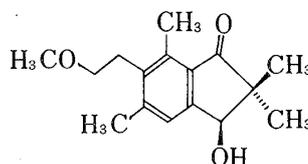
II : $\text{R}_1 = \text{OH}$, $\text{R}_2 = \text{H}$

IV : $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \beta\text{-D-Glukosyl}$

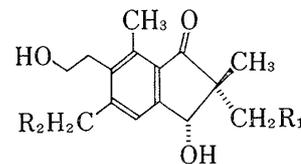
V : $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \beta\text{-D-(4'-p-Cumaroyl)-Glukosyl}$



VII



III



VI : $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$

VIII : $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{OH}$

IX : $\text{R}_1 = \text{OH}$, $\text{R}_2 = \text{H}$

5) Y. Fujimoto und T. Tatsuno, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 3325.

6) V. Bardouille, B. Mootoo, K. Hirotsu, und J. Clardy, *Phytochemistry*, **17**, 275 (1978).

7) M. Kuroyanagi, M. Fukuoka, K. Yoshihira, und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 731 (1979).

8) T. Murakami, S. Taguchi, Y. Nomura, N. Tanaka, T. Satake, Y. Saiki, und C.-M.-Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 1961 (1976).

ergab IV Pterolacton A(I) und D-Glukose. Also handelt es sich bei IV um ein 3-O- β -D-Glukosid von Pterolacton A(I).

Glykosid V mit der Summenformel $C_{30}H_{32}O_{11}$ stellt farbloses Pulver dar. Durch saure Hydrolyse ergab V Pterolacton A(I) und D-Glukose und durch alkalische Hydrolyse Glykosid IV und *p*-Cumarsäure. Aus einem Vergleich der ^{13}C -NMR-Verschiebungen von IV und V (siehe Tabelle II) ist bewiesen,⁹⁾ dass die Veresterung mit der *p*-Cumarsäure an C-4' der Glukose stattgefunden hat. Also ist Glykosid V ein 3-O- β -D-(4'-*p*-Cumaryl)-Glukosid von Pterolacton A.

Pterolacton B(II) mit der Summenformel $C_{15}H_{16}O_5$ stellt farblose Plättchen vom Schmp. 201—203° dar. Das PMR-Spektrum ist demjenigen von I weitgehend gleich, aber im Bereich der aliphatischen Methylprotonen erscheint nur ein einziges Signal bei 1.19 (3H, s) und dafür ist ein Singulett (2H, s) der Hydroxymethylenprotonen bei 3.70—3.85 zu finden, was weist darauf hin, dass sich eine Hydroxymethylgruppe geminal zur Methylgruppe an C-2 befindet. Aus CD-Daten ergab sich (3*R*)-Konfiguration. Lässt man II mit Phenylborsäure reagieren, bildet sich ein Phenylboronat¹⁰⁾ ebenso wie bei (2*R*,3*R*)-*cis*-Pterosin L(IX).⁴⁾ Das ist nicht der Fall bei (2*S*,3*R*)-*trans*-Pterosin L.¹¹⁾ Damit handelt es sich bei II um (2*R*,3*R*)-*cis*-Konfiguration. Pterolacton B kommt die Struktur II zu.

Substanz III mit der Summenformel $C_{16}H_{22}O_3$ stellt farbloses Öl dar, die wir Dennstopterosin nennen möchten. Das PMR-Spektrum ist mit dem von Pterosin D sehr ähnlich, abgesehen von einer zusätzlich auftretenden Methoxygruppe bei 3.30. Im Massenspektrum tritt das Fragmention bei 217 ($M^+ - CH_2OCH_3$) als Basispik auf, was zeigt, dass die Methylierung der Hydroxygruppe an C-9 erfolgt sein muss. Aus CD-Daten ergibt sich (3*S*)-Konfiguration und damit kommt Dennstopterosin die Struktur (3*S*)-9-O-Methyl-pterosin D (III).

Experimenteller Teil

Betreffend Geräte siehe frühere Mitt. dieser Reihe, insbesondere (1), (11). Die Schmp. sind nicht korrigiert und auf dem Yanagimoto-Heizapparat gemessen. Dünnschichtchromatographie (DC) auf Kieselgel G nach Stahl (E. Merck). Sichtbarmachung durch UV-Belichtung bei präparativer DC. Säulenchromatographie an Kieselgel (Mallinckrodt) und Aktivkohle für Chromatographie (Wako). Die Acetylierung wurde mit Pyridin und Essigsäureanhydrid in üblicher Weise ausgeführt.

Isolierung der Inhaltsstoffe—1.2 kg oberirdische Teile von *D. wilfordii* (MOORE) CHRIST., die im September 1978 in der Provinz Okutama/Tokyo gesammelt worden waren, wurden mit MeOH heiss extrahiert und der konzentrierte Extrakt an Aktivkohle mit MeOH chromatographiert. Aus den Eluaten fielen 20 g Pinocembrin-7-O- β -neohesperidosid aus. Nach Absaugen und Eindampfen wurde der Rückstand durch wiederholte SC (Kieselgel, $CHCl_3$ /MeOH steigender Polarität) und weiter durch präparative DC (Kieselgel F254) aufgetrennt. Die Eluate mit $CHCl_3$ ergaben 35 mg I und 20 mg III, die Eluate mit $CHCl_3$ /MeOH (95:5—92:8) 8 mg II, 15 mg Pterosin A und 15 mg Pterosin D, die Eluate mit $CHCl_3$ /MeOH (90:10) 60 mg V und 7 mg Pterosin L und die Eluate mit $CHCl_3$ /MeOH (90:10—80:20) 160 mg IV.

Pterolacton A (I)—Farbloses Öl von $[\alpha]_D^{25} + 97.0^\circ$ ($c=2.37$, $CHCl_3$). UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ϵ): 260 (4.22), 323 (3.45). IR $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} : 3420, 1720, 1710, 1450, 1295, 1100. MS m/e : 260.1037 (M^+ für $C_{15}H_{16}O_4$, ber. 260.1049), 245 ($M^+ - CH_3$), 242 ($M^+ - H_2O$), 227 ($M^+ - CH_3 - H_2O$). CD: $[\alpha]_D^{350} + 17300$ ($c=0.0030$, MeOH).

LiAlH₄-Reduktion von I—4 mg I wurden in 2 ml Dioxan mit 35 mg LiAlH₄ 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Zersetzen mit H₂O nahm man in BuOH auf. 4 mg Pterosin X (VIII) wurden in gleicher Weise reduziert. Die beiden ergaben dieselben Epimerenpaaren, die nach Trimethylsilylierung durch GC identifiziert wurden. t_R 19.2, 23.2. (Glas-Kolonnen, 2 m \times 3 mm (I.D.), 1.5% SE-30 auf Chromosorb W, Kolonnen-Temperatur 190°, Detektor-Temp. 230°, Trägergas: N₂, Durchflussgeschwindigkeit: 50 ml/min).

Reduktion von I—40 mg I wurden mit Pyridin und *p*-Toluol-sulfonsäurechlorid tosyliert. Tosylat: PMR (60 MHz, $CDCl_3$), δ : 7.87 (1H, s), 7.70 (2H, d, $J=8$ Hz), 7.35 (2H, d, $J=8$ Hz), 5.55 (1H, s), 4.45 (2H, t, $J=6$ Hz), 2.99 (2H, t, $J=6$ Hz), 2.59 (3H, s), 2.48 (3H, s), 1.18 (3H, s), 1.13 (3H, s). MS m/e : 414 (M^+), 259 ($M^+ - CH_3 - C_6H_4SO_2$, Basis-Pik), 244 (259- CH_3), 231 (259-CO). 40 mg Tosylat in Glyme wurden 1 h mit

9) M. Kuroyanagi, M. Fukuoka, K. Yoshihira, S. Natori, und K. Yamasaki, *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 3594 (1978); K. Yamasaki, R. Kasai, Y. Masaki, M. Okihara, O. Tanaka, H. Oshio, S. Takagi, M. Yamaki, K. Masuda, G. Nonaka, M. Tsuboi, und I. Nishioka, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 1231.

10) R.J. Ferrier, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2325.

11) T. Murakami, S. Taguchi, und C.-M.-Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 2241 (1976).

75 mg NaI und 65 mg Zn-Pulver unter Rückfluss gekocht.⁵⁾ Nach Abfiltrieren wurde ins Wasser gegossen und mit CHCl_3 ausgeschüttelt. Der Eindampfrückstand wurde an Kieselgel mit CHCl_3 chromatographiert und ergab nach Umlösung aus $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ 16 mg farblose Prismen vom Schmp. 123—123.5°. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 260.5 (3.1), 328 (2.3). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1720, 1705, 1450, 1295, 1200. MS m/e : 244 (M^+), 229 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, Basis-Pik). PMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 8.01 (1H, s), 4.55 (2H, t, $J=6$ Hz), 3.03 (2H, t, $J=6$ Hz), 2.98 (2H, s), 2.65 (3H, s), 1.24 (6H, s). Es stimmten mit den Literaturangaben⁶⁾ des Jones-Oxidationsprodukts des Calomelanolactons überein.

Glykosid IV—Kristallisierte aus $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$. Farblose Nadeln vom Schmp. 143—145° und $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 37.8^\circ$ ($c=1.17$, MeOH). $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_9$ Ber. C, 59.71; H, 6.20; Gef. C, 59.43; H, 6.21. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 260 (4.17), 323 (3.45). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 1720, 1700, 1450, 1295, 1100. PMR (60 MHz, CD_3OD): δ : 8.25 (1H, s), 4.86 (1H, s), 4.49 (2H, t, $J=6$ Hz), 3.3—4.0 (6H), 3.03 (2H, t, $J=6$ Hz), 2.57 (3H, s), 1.31 (3H, s), 1.09 (3H, s).

Tetraacetat von IV—Kristallisierte aus MeOH. Farblose Nadeln vom Schmp. 197—199°. $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_{13}$ Ber. C, 58.97, H, 5.81; Gef. C, 58.66, H, 5.72. PMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 8.04 (1H, s), 5.4—4.9 (3H, m), 4.82/(1H, d, $J=8$ Hz), 4.66 (1H, s), 4.47 (2H, t, $J=6$ Hz), 4.21 (2H), 3.80 (1H, m), 3.02 (2H, t, $J=6$ Hz), 2.62 (3H, s), 2.21 (3H, s), 2.05 (3H, s), 2.03 (3H, s), 2.01 (3H, s), 1.27 (3H, s), 1.04 (3H, s).

Enzymatische Hydrolyse von IV—80 mg IV wurden in 20 ml Acetat-Pufferlösung (pH 5.0) mit 50 mg β -Glukosidase über Nacht bei 35° gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 47 mg Öl von $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 92.0^\circ$ ($c=1.65$, CHCl_3) erhalten, die sich mit I durch DC-Vergleich (Laufmittel: Äther, R_f : 0.56) und MS-Vergleich identisch erwiesen.

Saure Hydrolyse von IV—10 mg IV wurden 5 h mit 5% HCl unter Rückfluss gekocht, Nach üblicher Aufarbeitung wurden I, das wie oben erwähnt identifiziert wurde und D-Glukose ($[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 40.1^\circ$ ($c=0.35$, H_2O)) erhalten, die nach Trimethylsilylierung gaschromatographisch identifiziert wurde. t_{R} 18.9, 27.8 (D-Glukose t_{R} 18.9, 27.8). 1.5% SE-30 auf Chromosorb W, Kolonnen-Temp. 160°, Detektor-Temp. 200°, Trägergas: N_2 , Durchflussgeschwindigkeit: 43 ml/min).

Glykosid V—Farbloses amorphes Pulver von $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 22.5^\circ$ ($c=2.84$, MeOH). $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_{11}$ Ber. C, 63.37; H, 5.67; Gef. C, 59.97; H, 5.61. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 260 (4.19), 267 (4.20), 316 (4.38). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 1720, 1710, 1640, 1600, 1450, 1295. MS: m/e 568 (M^+), 308 ($\text{M}^+ - \text{Genin}$), 260 (Genin), 244 ($\text{M}^+ - 259 - \text{CH}_3$, Basis-Pik), 147 ($\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2$). PMR (60 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (4:1)): δ 8.23 (1H, s), 7.55 (1H, d, $J=16$ Hz), 7.28 (2H, d, $J=8$ Hz), 6.70 (2H, d, $J=8$ Hz), 6.16 (1H, d, $J=16$ Hz), 4.81 (1H, s), 4.50 (2H, t, $J=6$ Hz), 4.60—3.20 (7H), 3.00 (2H, t, $J=6$ Hz), 2.58 (3H, s), 1.32 (3H, s), 1.13 (3H, s).

Alkalische Hydrolyse von V—30 mg V wurden 1 h mit 1 N KOH auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Ansäuern mit Salzsäure nahm man in Äther auf. Der Abdampfrückstand der Äther-Schicht kristallisierte aus $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$. 3 mg farblose Nadeln vom Schmp. 210—212° wurden erhalten, die im Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum mit *p*-Cumarsäure identisch waren. Die H_2O -Schicht wurde nach Neutralisieren in *n*-BuOH aufgenommen. Der Abdampfrückstand ergab nach Umlösung aus $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 6 mg kristalline IV, die durch Mischschmelzpunkt, $[\alpha]_{\text{D}}$ und IR-Spektrum identifiziert wurden.

Saure Hydrolyse von V—12 mg V wurden 3 h mit 5 ml 2 N HCl auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zugabe von H_2O nahm man in CHCl_3 auf. Aus dem Abdampfrückstand der CHCl_3 -Schicht erhielt man I, das analog wie bei der enzymatischen Hydrolyse von IV identifiziert wurde und aus der H_2O -Schicht wurde D-Glukose ebenfalls gaschromatographisch nachgewiesen.

Pterolacton B (II)—Kristallisierte aus EtOH-Hexan. Farblose Tafeln vom Schmp. 201—203° und $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 44.4^\circ$ ($c=0.23$, MeOH). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ (log ϵ): 260 (4.06), 325 (3.27). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3495, 3400, 1720, 1705, 1450, 1295, 1100. MS m/e : 276.0989 (M^+ für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$, Ber. 276.0998), 258 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 245 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$), 243 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$), 228 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - 2\text{CH}_3$, Basis-Pik). CD: $[\theta]_{325}^{18} + 11300$ ($c=0.0026$, MeOH).

Phenylboronat von II—3 mg II in 2 ml absol. Benzol wurden 1 h mit 1.5 mg Phenylborsäure (1.1 mol) zum Sieden erhitzt. Den Eindampfrückstand reinigte man durch DC und erhielt öliges Phenylboronat, das massenspektroskopisch identifiziert wurde. MS: m/e 362.1312 (M^+ für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{B}$, ber. 362.1324, Basis-Pik), 347 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 332 ($\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$), 258 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$), 243 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{BO} - \text{CH}_3$).

Dennstopterosin (III)—Farbloses Öl von $[\alpha]_{\text{D}}^{27} - 64.2^\circ$ ($c=0.95$, CHCl_3), UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 217 (4.47), 260 (4.13), 304 (3.38). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 3420, 2830, 1700, 1600, 1380, 1110. MS m/e : 262.1567 (M^+ für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$, Ber. 262.1569), 247 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 229 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$), 217.1214 (Basis-Pik, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$, Ber. 217.1228), CD: $[\theta]_{325}^{18} - 15300$ ($c=0.0026$, MeOH).