

[Chem. Pharm. Bull.]
30(10)3632-3639(1982)

Chemische und Chemotaxonomische Untersuchungen von Filices. XXXVIII.¹⁾
Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Diplazium*
subsiniatum (WALL.) TAGAWA

NOBUTOSHI TANAKA,^a KAZUHIKO YAMAUCHI,^a TAKAO MURAKAMI,^{*,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, Tarumi-ku, Kobe,
673, Japan und Department of Chemistry, National Tsing Hua
University,^c Kuang Fu Road, Hsinchu, Taiwan, China

(Eingegangen am 26, April 1982)

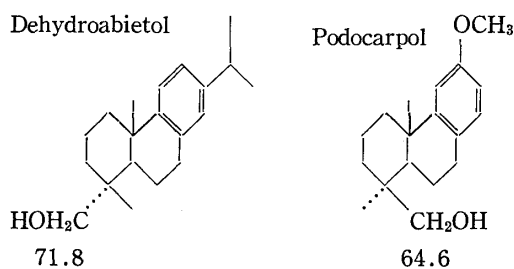
From the fronds of *Diplazium subsiniatum* (WALL.) TAGAWA, a new triterpene lactone(I) and its glycosides II, III, IV were isolated. The structure of I was established as 17,24-dihydroxyhopan-28,22-olide on the basis of spectral data and chemical conversions. The glycoside II was identified as 17-hydroxy-24-O- β -D-glucopyranosyl-hopan-28,22-olide, III as 17-hydroxy-24-O-[α -L-arabinofuranosyl-(1 \rightarrow 2)]- β -D-glucopyranosyl-hopan-28,22-olide and IV as 17-hydroxy-24-O-[α -L-arabinofuranosyl-(1 \rightarrow 2)]-[β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)]- β -D-glucopyranosyl-hopan-28,22-olide by spectroscopic analysis and hydrolysis reactions.

Keywords—*Diplazium subsiniatum*; fern; Aspidiaceae; chemotaxonomy; triterpene lactone; triterpene glycosides; hopane derivatives; *Cibotium barometz*; hopan-28,22-olide; Pteridaceae

In Fortsetzung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen von Filices, haben wir jetzt einen Vertreter der Gattung *Diplazium* (Aspidiaceae) untersucht. Aus den oberirdischen Teilen von *D. subsiniatum* (WALL.) TAGAWA (jap. Name: Herashida) wurden ein neues Triterpen (I) der Hopanreihe und seine Glykoside A (II), B (III) und C (IV) isoliert. Das Triterpen (I) der Zusammensetzung $C_{30}H_{48}O_4$ zeigt im IR-Spektrum eine Carbonyl-Bande bei 1710 cm^{-1} und OH-Bande bei 3520 und 3420 cm^{-1} . Das Massenspektrum (MS) mit dem Molekülpeak bei m/e 472 zeigt die Hauptfragmente bei m/e 454 ($M^+ - H_2O$), 410 ($454 - CO_2$), 367 ($410 - C_3H_7$), 109 (C_8H_{13}) und den Basispeak bei m/e 207 ($C_{14}H_{23}O$). Das PMR-Spektrum hat die Signale für sechs Methylprotonen bei δ 0.88, 1.18, 1.20, 1.21, 1.26 und 1.49 sowie ein AB-Quartett für die Methylenprotonen bei 3.64 und 3.99 (je 1H, $J=10\text{ Hz}$). I ergab ein Monoacetat (V), dessen Massenspektrum ein Fragment bei m/e 441, entsprechend $M^+ - CH_2COCH_3$, zeigt. Im IR-Spektrum von V ist noch eine scharfe Bande bei 3440 cm^{-1} für eine freie Hydroxygruppe vorhanden. Diese weisen auf das Vorliegen sowohl einer primären als auch einer tertiären Hydroxygruppe hin. Ferner folgt die Anwesenheit eines γ -Laktonringes aus der IR-Absorptionsbande bei 1710 cm^{-1} und dem ^{13}C -NMR-Signal (C_5D_5N) bei δ 176.5. $LiAlH_4$ -Reduktion von I ergab ein Triol (VI), $C_{30}H_{50}O_3$ und ein Tetraol (VII), $C_{30}H_{52}O_4$. Im PMR-Spektrum (C_5D_5N) von VI weisen die Signale für zwei Methylprotonen bei δ 1.59 und 1.63 (je 3H) eine tiefere Verschiebung gegenüber den vergleichbaren von I auf. Damit handelt es sich bei einer neu eintretenden Hydroxygruppe um eine tertiäre und in I liegt eine Isopropylgruppierung vor. Bei der Erhitzung von VI und VII mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde ein gleiches Diacetyldiendiol (IX) mit den UV-Absorptionsmaxima bei 242 und 247 nm und ^{13}C -NMR-Signale bei δ 142.0 (s), 140.0 (s), 136.3 (s) und 114.0 (t) für die konjugierten Doppelbindungen, von denen die eine tetra- und die andere di-substituiert ist, erhalten. Ein desacetyliertes Produkt (X) von IX lieferte nach der Jones-Oxidation und der anschließenden Wolff-Kischner-Reduktion einen ungesättigten Kohlenwasserstoff(XII) mit den

TABELLE I. ^1H -Chemische Verschiebungen der Methylgruppen an C-4 und C-10 in XII und XIII

	Lösungsmittel	Me an C-4	Me an C-10
XIII	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	1.38	1.07
	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	1.28	0.78
XIV	CDCl_3	1.32	—
	C_6D_6	1.20	—

Abb. 1 ^{13}C -Chemische Verschiebungen der CH_2OH -Gruppe an C-4 von Dehydroabietol und Podocarpol

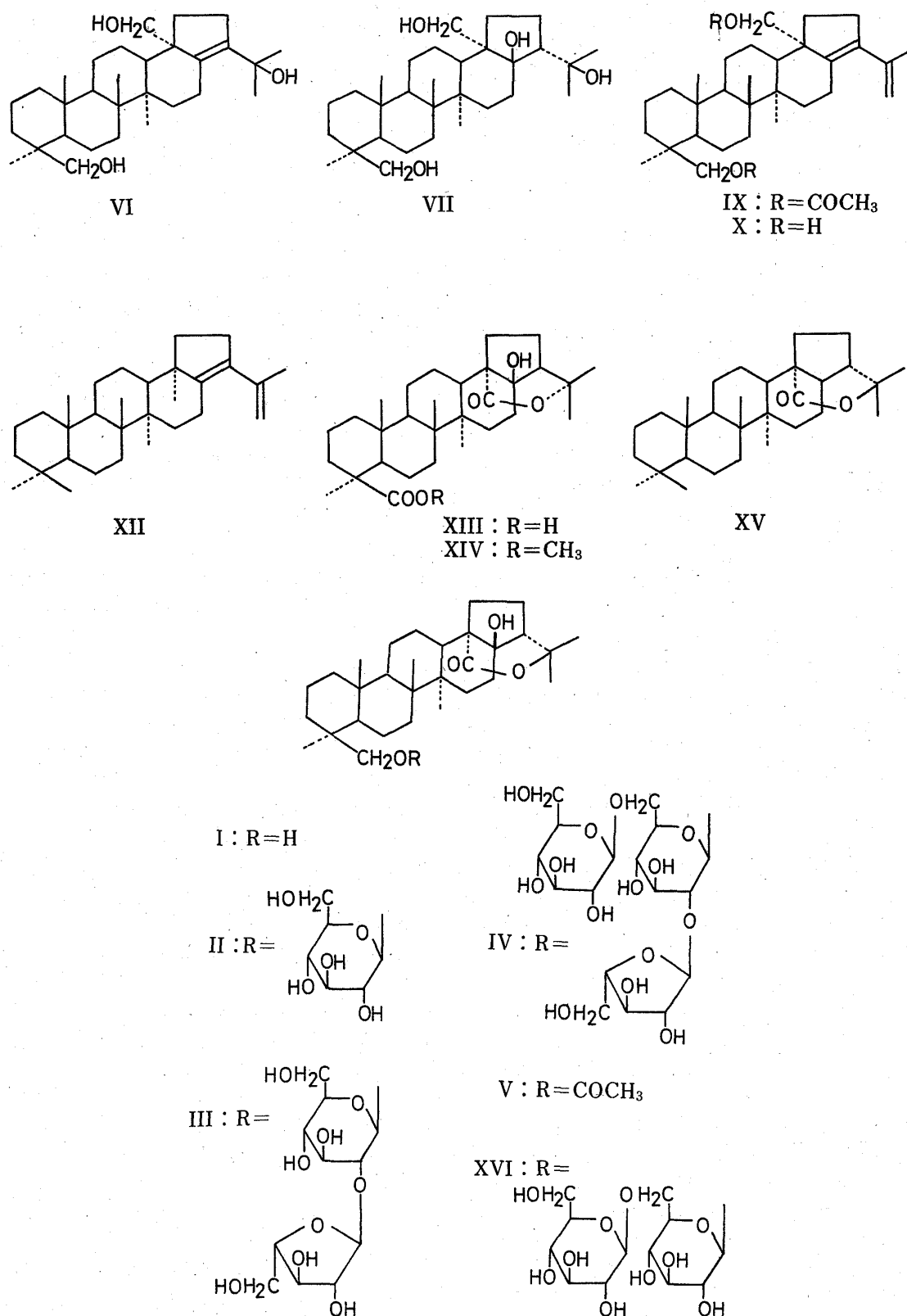
UV-Absorptionsmaxima bei 242 und 247 nm, der mit dem aus 22-Hydroxyhopan²⁾ umgewandelten Hop-17(21), 22(29)-dien identisch war. Demnach sollte es sich bei I um ein 28,22-Hopanolid handeln. Der Basispeak bei m/z 207, der aus den A,B-Ringen von I abstammt,³⁾ weist darauf hin, daß eine Hydroxygruppe entweder an C-23 oder an C-24 steht. Jones-Oxidation von I ergab eine Carbonsäure (XIII) und in deren PMR-Spektrum ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) werden die Signale für die Methylprotonen an C-10 um 0.29 ppm und die für die Methylprotonen an C-4

um 0.1 ppm gegenüber den entsprechenden des Methylesters (XIV) von XIII nach tieferem Feld verschoben (siehe Tabelle I). Weiter im PMR-Spektrum des Methylesters (XIV) weist das Signal für die Methylprotonen an C-4 nach dem Wechseln des Lösungsmittels von deuteriertem Benzol zu CDCl_3 eine Hochfeldverschiebung um 0.12 ppm auf (siehe Tabelle I). Damit ist die Carboxylgruppe in XIII, bzw. die primäre Hydroxygruppe in I in axialer Anordnung ständig,⁴⁾ was durch die chemische Verschiebung (δ 64.2) des Kohlenstoffatoms der CH_2OH -Gruppe gestützt wird⁵⁾ (siehe Abb. 1). Die Stellung der tertiären Hydroxygruppe bleibt noch offenbar, wobei C-17 oder C-21 in Betracht kommen. Zur abschließenden Bestimmung wurden die ^{13}C -NMR-Daten von I mit denen von Hopan-28,22-olid (XV),⁶⁾ das aus Adipetatol, das aus den unterirdischen Teilen von *Lophosoria quadripinnata* (GMELIN) C. CHR. isoliert wurde,⁷⁾ durch Grignard-Reaktion mit Methylmagnesiumjodid und anschließende Oxidation mit CrO_3 -Pyridin-Komplex übergeführt wurde,⁸⁾ verglichen. Das Singulett (δ 80.1) für C-22 von I verschiebt sich im Vergleich zum entsprechenden (δ 82.0) von XV um 1.9 ppm nach höherem Feld, was den sogenannten γ -Verschiebungseffekt der Hydroxygruppe zuzuschreiben ist. Somit befindet sich die tertiäre Hydroxygruppe an C-17. Nach diesen Befunden darf für das Triterpen I die Struktur eines 17,24-Dihydroxyhopan-28,22-olid vorgeschlagen werden.

Glykosid A (II) der Zusammensetzung $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_9$ ergab bei der sauren Hydrolyse Triterpen I und D -Glukose. Die Zuckerverknüpfung läßt sich durch den Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) von II mit denen ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) von I erklären, bzw. das Signal (δ 64.2, t) für C-24 von II wird um 8.8 ppm gegenüber dem entsprechenden (δ 73.0, t) von I nach tieferem Feld verschoben.⁹⁾ Dewegen ist D -Glukose über die Hydroxygruppe an C-24 und aus der Kopplungskonstante des anomeren Protons des Zuckers ($J=8$ Hz) β -glykosidisch verbunden.

Glykosid B (III) der Zusammensetzung $\text{C}_{41}\text{H}_{66}\text{O}_{13}$ ist ebenfalls ein Glykosid von I und bei der sauren Hydrolyse fielen als Zucker D -Glukose und L -Arabinose im Verhältnis 1:1 an. Die partielle Hydrolyse mit Oxalsäure lieferte neben Glykosid A (II) ein Moläquivalent L -Arabinose.¹⁰⁾ Durch den Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) der Zuckeranteile von III mit denen ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) von II (siehe Tabelle II) und aus der chemischen Verschiebung des anomeren Kohlenstoffs der Arabinose (δ 109.4, d)¹¹⁾ ist L -Arabinofuranose über die 2'-Hydroxygruppe der D -Glukose von II α -glykosidisch verbunden.

Glykosid C (IV) der Zusammensetzung $\text{C}_{47}\text{H}_{76}\text{O}_{18}$ ergab bei der enzymatischen Hydrolyse



mit β -Glukosidase neben III ein Moläquivalent β -Glukose und bei der partiellen Hydrolyse mit Oxalsäure neben einem Diglukosid (XVI), das bei der sauren Hydrolyse das Triterpen I und zwei Moläquivalent β -Glukose lieferte, ein Moläquivalent β -Arabinose. Bei Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) der Zuckeranteile von IV mit denen ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) von III, ergibt sich, daß

die zweite D-Glukose über die 6'-Hydroxygruppe der D-Glukose von III verknüpft ist (siehe Tabelle II). Die β -glykosidische Verbindung der endständigen D-Glukose geht aus der Spaltbarkeit durch β -Glukosidase hervor. Das permethylierte Glykosid C (XVII) ergab bei der Methanolyse als Methylglykoside Methylarabinofuranosidpermethyläther und Methylglukopyranosidpermethyläther sowie Methylglukopyranosid-3,4-dimethyläther im Verhältnis 1:1:1. Der dabei erhaltene Monomethyläther von I erwies sich als identisch mit 17-Methyläther (XVIII), der aus I durch Tritylierung, nachfolgende Methylierung und anschließende saure Hydrolyse abgeleitet werden konnte. Aufgrund der bisherigen Daten kommt dem Glykosid C (IV) die Struktur eines 17-Hydroxy-24-O-[α -L-Arabinofuranosyl-(1 \rightarrow 2)]-[β -D-glukopyranosyl-(1 \rightarrow 6)]- β -D-glukopyranosyl-hopan-28,22-olids, dem Glykosid B (III) die Struktur eines 17-Hydroxy-24-O-[α -L-arabinofuranosyl-(1 \rightarrow 2)]- β -D-glukopyranosyl-hopan-28,22-olids und dem Glykosid A (II) die Struktur eines 17-Hydroxy-24-O- β -D-glukopyranosyl-hopan-28,22-olids zu.

TABELLE II. ^{13}C -Chemische Verschiebungen der Zucker-Anteile von Glykosid A(II), B(III) und C(IV)

		II	III	Δ	IV	Δ
D-Glukose	C-1'	104.0(d)	104.2(d)		104.0(d)	
	C-2'	75.4(d)	78.7(d)	(+3.3)	78.8(d)	
	C-3'	78.2(d)	77.7(d)	(-0.5)	77.4(d)	
	C-4'	71.6(d)	71.5(d)		71.6(d)	
	C-5'	78.4(d)	78.1(d)		76.9(d)	(-1.2)
	C-6'	62.9(t)	62.6(t)		69.7(t)	(+7.1)
L-Arabinose	C-1''		109.4(d)		109.4(d)	
	C-2''		80.8(d)		80.8(d)	
	C-3''		78.1(d)		77.9(d)	
	C-4''		88.2(d)		88.2(d)	
	C-5''		62.6(t)		62.6(t)	
D-Glukose	C-1'''				105.1(d)	
	C-2'''				75.1(d)	
	C-3'''				78.2(d)	
	C-4'''				71.6(d)	
	C-5'''				78.2(d)	
	C-6'''				62.6(t)	

Experimenteller Teil

Betreffende Geräte und Technik siehe frühere Mitteilungen dieser Reihe.¹⁾

Isolierung der Inhaltsstoffe—1500 g oberirdische Teile von *D. subsinuatatum* (WALL.) TAGAWA, die im Dezember 1979 am Fuße des Berges Kiyosumi, Chiba Präfektur, gesammelt worden waren, wurden mit MeOH (3 l \times 3) extrahiert. Der Extrakt wurde über Aktivkohle (100 g) gegeben und mit MeOH (10 l) eluiert. Nach dem Eindampfen des Eluats wurde der Rückstand an Kieselgel (100 g) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ steigender Polarität chromatographiert. Die mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (95:5) eluierte Fraktion ergab nach der Rechromatographie an Kieselgel (20 g) mit Benzol/ CHCl_3 steigender Polarität 8 mg Triterpen I. Die mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (90:10—80:20) eluierte Fraktion lieferte nach der Rechromatographie an Kieselgel (25 g) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (100:0—80:20) Glykosid A (II) 25 mg und Glykosid B (III) 80 mg. Die mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (80:20—60:40) eluierten Fraktionen gaben nach Rechromatographie an Kieselgel (20 g) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (45:10:1) 500 mg Glykosid C (IV).

Triterpen I—Nadeln aus MeOH/Benzol vom Schmp. 258—265°C und $[\alpha]_D^{25} + 48.5^\circ$ ($c=0.52$, Pyridin). MS m/z : 472.3551 (M^+ für $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$, Ber. 472.3552), 454 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 441 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$), 410 (454 - CO_2), 207 ($\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}$, Basispeak), 109. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3520, 3420, 2910, 1710. PMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.88 (3H, s), 1.18 (3H, s), 1.20 (3H, s), 1.21 (3H, s), 1.26 (3H, s), 1.49 (3H, s), 3.64 (1H, d, $J=10$ Hz), 3.99 (1H, d, $J=10$ Hz). ^{13}C -NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 176.5 (s), 80.1 (s), 77.9 (s), 64.2 (t), 57.3 (d), 55.7 (s), 53.3 (d), 51.4 (d), 42.3 (s), 42.2 (s), 41.0 (d), 40.7 (t), 39.2 (s), 37.8 (s), 36.2 (t), 34.8 (t), 33.8 (t), 31.4 (t), 30.4 (q), 29.2 (q), 27.8 (q), 27.5 (t), 25.4 (t), 23.4 (t), 22.4 (t), 19.2 (t), 18.8 (t), 16.9 (q), 16.8 (q), 15.9 (q). Die Acetylierung von 15 mg I in 1 ml absol. Pyridin mit 1 ml Acetanhydrid ergab 15 mg Monoacetat (V) vom Schmp. 286—288°C. Nadeln

aus MeOH. MS m/z : 514.3676 (M^+ für $C_{32}H_{50}O_5$, Ber. 514.3658), 496 ($M^+ - H_2O$), 441 ($M^+ - CH_2OCOCH_3$), 249. IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3440, 2940, 1740, 1720. PMR (60 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.84 (3H, s), 0.93 (6H, s), 1.01 (3H, s), 1.28 (3H, s), 1.49 (3H, s), 1.99 (3H, s), 3.87 (1H, d, $J=10$ Hz), 4.21 (1H, d, $J=10$ Hz).

LiAlH₄-Reduktion von I—300 mg I in 30 ml Dioxan wurden mit 200 mg LiAlH₄ 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zersetzung des überschüssigen LiAlH₄ nahm man in BuOH auf. Der BuOH-Extrakt wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand über Kieselgel (30 g) mit Benzol/ $CHCl_3$ (100:0—25:75) und dann mit $CHCl_3$ /Äther (100:0—90:10) chromatographiert. Die mit Benzol/ $CHCl_3$ (25:75) eluierte Fraktion ergab 30 mg Tetraol (VII) und die mit $CHCl_3$ /Äther (90:10) eluierte Fraktion lieferte 35 mg Triol (VI).

Triol (VI): Nadeln aus MeOH/Benzol vom Schmp. 232—235°C und $[\alpha]_D^{20} + 71.1^\circ$ ($c=0.83$, Pyridin). $C_{30}H_{50}O_3$: Ber. C, 78.55; H, 10.99. Gef. C, 77.97; H, 10.90. MS m/z : 440.3636 ($M^+ - H_2O$, Ber. 440.3654), 409 (440— CH_2OH), 189. IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3330, 2920, 1020. PMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 0.86 (3H, s), 0.96 (3H, s), 1.14 (3H, s), 1.23 (3H, s), 1.59 (3H, s), 1.63 (3H, s), 3.65 (1H, d, $J=11$ Hz), 3.83 (1H, d, $J=11$ Hz), 3.99 (1H, d, $J=10$ Hz), 4.14 (1H, d, $J=10$ Hz). ^{13}C -NMR (C_5D_5N) δ : 141.3 (s), 138.3 (s), 71.3 (s), 65.1 (t), 64.1 (t), 58.1 (s), 57.3 (d), 51.4 (t), 51.1 (d), 42.2 (s), 41.8 (s), 40.8 (t), 39.3 (s), 37.6 (d), 36.6 (d), 34.4 (t), 34.3 (t), 32.6 (t), 31.1 (q), 31.0 (q), 27.9 (q), 24.3 (t), 22.0 (t), 21.5 (t), 19.2 (t), 18.8 (t), 16.9 (q), 16.6 (q), 16.5 (q).

Tetraol (VII): Nadeln aus MeOH vom Schmp. 190—192°C und $[\alpha]_D^{20} + 11.2^\circ$ ($c=0.54$, MeOH). $C_{30}H_{52}O_4$: Ber. C, 75.58; H, 11.00. Gef. C, 75.01; H, 11.31. IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3370, 2930, 1020. MS m/z : 458 ($M^+ - H_2O$), 440 (458— H_2O), 369, 207, 189. PMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 0.87 (3H, s), 1.22 (3H, s), 1.26 (6H, s), 1.37 (3H, s), 1.64 (3H, s), 3.66 (1H, d, $J=10$ Hz), 4.03 (1H, d, $J=10$ Hz), 4.03 (1H, d, $J=11$ Hz), 4.41 (1H, d, $J=11$ Hz). ^{13}C -NMR (C_5D_5N) δ : 84.7 (s), 72.0 (s), 64.1 (t), 63.7 (d), 62.1 (t), 57.3 (d), 53.5 (s), 51.2 (d), 43.1 (s), 41.2 (d), 41.0 (s), 40.7 (t), 39.3 (s), 37.7 (s), 36.1 (t), 34.3 (t), 32.2 (t), 32.1 (t), 31.7 (q), 29.4 (t), 29.2 (q), 27.9 (q), 26.7 (t), 25.0 (t), 22.2 (t), 19.3 (t), 18.8 (t), 17.4 (q), 17.3 (q), 16.6 (q).

Tetraol-diacetat (VIII)—20 mg Tetraol (VII) wurden mit 1 ml absol. Pyridin und Acetanhydrid acetyliert. Farblose Nadeln vom Schmp. 216—218°C und $[\alpha]_D^{20} + 37.1^\circ$ ($c=0.89$, $CHCl_3$). $C_{34}H_{56}O_6$: Ber. C, 72.82; H, 10.06. Gef. C, 73.00; H, 10.29. IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3420, 2930, 1740, 1720. MS m/z : 542 ($M^+ - H_2O$), 469 (542— CH_2OCOCH_3), 451 (469— H_2O , Basispeak), 249, 189. PMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.82 (3H, s), 0.94 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.10 (3H, s), 1.20 (3H, s), 1.36 (3H, s), 2.04 (6H, s), 3.86 (1H, d, $J=11$ Hz), 4.19 (1H, d, $J=11$ Hz), 4.24 (1H, d, $J=11$ Hz), 4.64 (1H, d, $J=11$ Hz).

Umsetzung von Triol (VI) mit Acetanhydrid/Natriumacetat zu Diendiol-diacetat (IX)—30 mg Triol in 2 ml Acetanhydrid wurden mit 300 mg Natriumacetat 2 h unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther-Extrakt wurde eingedampft und mittels Dünnschichtchromatographie aufgetrennt. Dabei wurden 30 mg Diendiol-diacetat (IX) erhalten. Nadeln aus MeOH vom Schmp. 177—179°C und $[\alpha]_D^{20} + 61.1^\circ$ ($c=0.65$, Pyridin). MS m/z : 524.3885 (M^+ für $C_{34}H_{52}O_4$, Ber. 524.3865), 464 ($M^+ - CH_3COOH$), 451 ($M^+ - CH_2OCOCH_3$, Basispeak), 187. UV λ_{\max}^{MeOH} nm (log ϵ): 242 (4.28), 247 (4.28). IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 2930, 1735, 1260, 1040. PMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 0.84 (3H, s), 0.94 (6H, s), 1.10 (3H, s), 1.86 (3H, t, $J=0.5$ Hz), 1.94 (3H, s), 2.04 (3H, s), 3.79 (1H, d, $J=11$ Hz), 3.95 (1H, d, $J=11$ Hz), 4.17 (1H, d, $J=11$ Hz), 4.67 (1H, d, $J=11$ Hz), 4.71 (1H, q, $J=0.5$ Hz), 4.86 (1H, q, $J=0.5$ Hz). ^{13}C -NMR (C_5D_5N) δ : 171.0 (s), 170.6 (s), 142.0 (s), 140.0 (s), 136.3 (s), 114.0 (t), 67.6 (t), 66.9 (t), 57.0 (d), 56.2 (s), 51.0 (d), 42.2 (s), 41.8 (s), 40.4 (t), 37.5 (s), 37.5 (t), 37.3 (t), 36.3 (t), 35.0 (t), 34.1 (t), 32.2 (t), 27.4 (q), 24.0 (t), 22.8 (q), 21.8 (t), 21.8 (t), 20.8 (q), 20.8 (q), 19.0 (t), 18.6 (t), 16.6 (q), 16.4 (q), 16.0 (q). Eine ebenfalls durchgeführte Umsetzung von Tetraol (VII) lieferte das gleiche Diendiol-diacetat (IX).

Hydrolyse von Diendiol-diacetat (IX)—80 mg IX in 3 proz. KOH/EtOH-Lösung wurden 4 h bei Zimmertemperatur stengelassen, sodann mit Wasser versetzt und mit Ethylacetat ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden mit Wasser abgewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mittels präparativer DC aufgetrennt und Umkristallisieren aus MeOH ergab Diendiol (X) 55 mg. Nadeln vom Schmp. 164—166°C. MS m/z : 440.3684 (M^+ für $C_{30}H_{48}O_2$, Ber. 440.3654), 409 ($M^+ - CH_2OH$), 187. IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3380, 2930, 1625, 1020, 890. UV λ_{\max}^{MeOH} nm (log ϵ): 242 (3.97), 247 (3.97). PMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.80 (3H, s), 0.92 (3H, s), 0.95 (3H, s), 1.05 (3H, s), 1.90 (3H, t, $J=0.5$ Hz), 3.42 (2H, d, $J=11$ Hz), 3.71 (1H, d, $J=11$ Hz), 3.90 (1H, d, $J=11$ Hz), 4.79 (1H, q, $J=0.5$ Hz), 4.91 (1H, q, $J=0.5$ Hz).

Jones-Oxidation von Dien-diol (X)—55 mg X in 30 ml Aceton wurden mit Jones-Reagenz bis zur Orangefärbung versetzt. Man verdünnte das Reaktionsgemisch mit Wasser und schüttelte mit Äther aus. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (10 g) mit Hexan aufgetrennt und 20 mg Dial-dien (XI) gewonnen. Kristallisationsversuche blieben erfolglos, aber dessen PMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$) zeigt die Signale für 2 Aldehyd-Protonen bei 9.68 (2H, s). Ohne weitere Vereinigung wurde XI nach Wolff-Kischner reduziert.

Wolff-Kischner-Reduktion von Dial-dien (XI)—20 mg XI in EtOH wurden mit 2 ml Diäthylenglykol, 0.2 ml 100 proz. Hydrazinhydrat und 120 mg KOH versetzt und der Ansatz 50 min unter Rückfluß (Ölbadtemp. 110°C) erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Mischung von EtOH, H_2O und dem überschüssigen Hydrazinhydrat wurde es weiter 4 h bei 230°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegeben und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand über Kieselgel-Säule (I.D. 1.5 cm, Kieselgel 10 g) mit Hexan aufgetrennt. Dabei wurde 12 mg Dien (XII) erhalten, das mit dem aus

Hydroxyhopan umgesetzten Hop-17(21), 22(29)-dien in jeder Hinsicht identisch war. Nadeln aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ vom Schmp. 186—188°C und $[\alpha]_D^{25} + 32.2^\circ$ ($c=0.59$, CHCl_3). MS m/z : 408.3747 (M^+ für $\text{C}_{30}\text{H}_{48}$, Ber. 408.3756), 393 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 191. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2935, 895. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm ($\log \epsilon$): 242 (3.97), 247 (3.97). PMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 0.80 (3H, s), 0.83 (3H, s), 0.84 (3H, s), 0.90 (3H, s), 0.94 (3H, s), 1.07 (3H, s), 1.91 (3H, t), $J=0.5$ Hz), 4.75 (1H, q, $J=0.5$ Hz), 4.85 (1H, q, $J=0.5$ Hz).

Vergleichs substanz: Hop-17(21), 22(29)-dien (XII)— OsO_4 -Oxidation von Hopen-a: 60 mg Hopen-a in 20 ml absol. Äther wurden mit der Lösung von 50 mg OsO_4 in 1 ml Pyridin versetzt und über Nacht belassen. Nach dem Zusetzen von 5 ml EtOH und der 2.4 ml 10 proz. wässrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung wurde es 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die obere Schicht wurde mit 2 proz. Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel (20 g) mit Benzol/ CHCl_3 steigender Polarität säulenchromatographiert, wobei 50 mg Hopen-a-glykol¹¹⁾ erhalten wurden. Nadeln vom Schmp. 234—237°C (Literatur-Angaben: 272—281°C;¹²⁾ 260—265°C¹³⁾). $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_2$: Ber. C, 81.02; H, 11.79. Gef. C, 80.67; H, 11.34. MS m/e : 426.3858 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ für $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, Ber. 426.3861), 408 (426— H_2O), 191. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3450, 2940. PMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.81 (6H, s), 0.88 (3H, s), 0.92 (3H, s), 0.96 (3H, s), 1.00 (3H, s), 1.56 (3H, s), 1.63 (3H, s). ^{13}C -NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 85.8 (s), 75.1 (s), 66.5 (d), 56.2 (d), 51.0 (d), 50.6 (d), 45.5 (s) 42.2 (s), 42.2 (s), 42.1 (t), 40.4 (t), 39.7 (t), 37.5 (s), 36.4 (t), 34.9 (t), 33.5 (t), 33.5 (s), 33.3 (t), 27.6 (q), 27.2 (q), 24.3 (t), 21.7 (q), 21.4 (q), 21.2 (q), 19.0 (t), 19.0 (t), 17.2 (t), 16.8 (q), 16.2 (q), 16.0 (q).

Umsetzung von Hopen-a-glykol mit Acetanhydrid und Natriumacetat zu Hop-17(21), 22(29)-dien: 30 mg Hopen-a-glykol wurden wie vorher beschrieben aufgearbeitet und 23 mg Hop-17(21), 22(29)-dien wurden gewonnen.

Jones-Oxidation von I—90 mg I in 40 ml Aceton wurden mit Jones-Reagenz bis zur Orangefärbung versetzt und 3 h bei Raumtemperatur belassen. Man arbeitete wie oben erwähnt auf und erhielt 30 mg Carbonsäure (XIII). Nadeln aus MeOH vom Schmp. 295—296°C und $[\alpha]_D^{25} + 162.7^\circ$ ($c=1.05$, CHCl_3). $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_5$: Ber. C, 74.03; H, 9.53. Gef. C, 75.41; H, 9.21. MS m/z : 486 (M^+), 468 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 221, 189, 109. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3440, 2930, 1710. PMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 1.07 (3H, s), 1.22 (3H, s), 1.26 (6H, s), 1.38 (3H, s), 1.50 (3H, s).

Methylierung von XIII—23 mg XIII in MeOH wurden mit ätherischer CH_2N_2 -Lösung methyliert und nach üblicher Aufarbeitung 23 mg Methylester (XIV) erhalten. Nadeln aus $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ vom Schmp. > 300°C und $[\alpha]_D^{25} + 55.4^\circ$ ($c=1.15$, CHCl_3). $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_5$: Ber. C, 74.36; H, 9.66. Gef. C, 74.00; H, 9.62. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3500, 2940, 1730, 1710. PMR (100 MHz) δ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): 0.79 (3H, s), 1.11 (6H, s), 1.12 (3H, s), 1.28 (3H, s), 1.52 (3H, s), 3.62 (3H, s). δ (CDCl_3): 0.67 (3H, s), 0.95 (3H, s), 1.06 (3H, s), 1.17 (3H, s), 1.32 (3H, s), 1.52 (3H, s), 3.63 (3H, s). δ (C_6D_6): 0.84 (3H, s), 1.00 (3H, s), 1.14 (6H, s), 1.15 (3H, s), 1.20 (3H, s), 3.35 (3H, s).

Vergleichs substanz: Hopan-28, 22-olid (XV)—a) Aus Adipetatol:⁸⁾ 20 mg Adipetatol in 5 ml absol. Benzol wurden mit der aus 0.1 ml CH_3I , 25 mg Mg und 5 ml absol. Äther hergestellten Methylmagnesiumjodid-Lösung unter Rühren tropfenweise versetzt. Die Mischung wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt, 15 h bei Zimmertemperatur stehengelassen, danach in eisgekühlte 10 proz. Salzsäure gegeben und mit Ethylacetat ausgeschüttelt. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die Säulenchromatographie an Kieselgel mit CHCl_3 lieferte 6 mg Hopan-22, 28-diol. Nadelchen aus CHCl_3 vom Schmp. 290—293°C und $[\alpha]_D^{25} + 88.0^\circ$ ($c=0.25$, Pyridin). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3200, 2940, 1460, 1383, 1145, 1035, 945. PMR (60 MHz, CDCl_3) δ : 0.79 (3H, s), 0.81 (3H, s), 0.82 (3H, s), 0.95 (6H, s), 1.25 (3H, s), 1.37 (3H, s), 3.45 (1H, d, $J=12$ Hz), 3.90 (1H, d, $J=12$ Hz). MS m/z : 444 (M^+), 426, 413, 397, 396, 395, 203, 191, 147. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmen mit den Literatur-Angaben⁸⁾ überein. 5 mg Hopan-22, 28-diol in 1 ml Pyridin wurden mit CrO_3 -Pyridin-Komplex, der aus 100 mg CrO_3 und 1 ml Pyridin bereitet wurde, versetzt. Die Mischung wurde bei Zimmertemperatur stehengelassen und in eisgekühlte 10 proz. Salzsäure gegeben. Der Äther-Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Umkristallisieren aus Ethylacetat lieferte 4 mg Platten vom Schmp. 275—278°C. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2950, 1730, 1455, 1393, 1105, 1095. MS m/z : 440 (M^+), 425, 397, 384, 371, 353, 305, 249, 235, 204, 191 (Basispeak). PMR (60 MHz, CDCl_3) δ : 0.79 (3H, s), 0.85 (6H, s), 0.97 (6H, s), 1.28 (3H, s), 1.45 (3H, s). Es stimmte in allen Eigenschaften mit den Literatur-Angaben⁸⁾ und mit denen eines Triterpens, das aus den oberirdischen Teilen von *Cibotium barometz* (L.) J. Sm. isoliert wurde, überein.

b) Isolierung von Hopan-28, 22-olid (XV): 950 g oberirdische Teile von *C. barometz*, die im Dezember 1977 in Taiwan, China gesammelt worden waren, wurden mit MeOH (1.5 l \times 3) extrahiert. Der auf 500 ml konzentrierte Extrakt wurde über Aktivkohle (100 g) gegeben und mit CHCl_3 eluiert. Nach dem Eindampfen des Eluats wurde das zurückbleibende Öl an Kieselgel (80 g) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ steigender Polarität chromatographiert. Die mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (95:5) eluierten Fraktionen lieferten nach der Rechromatographie an Kieselgel (20 g) mit Benzol/ CHCl_3 steigender Polarität 10 mg Triterpen. Platten aus Ethylacetat vom Schmp. 276—278°C. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Literatur-Angaben⁸⁾ und mit denen des synthetisierten Hopan-28, 22-olid überein.

Glykosid A (II)—Nadeln aus MeOH vom Schmp. 305—310°C. $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_9$: Ber. C, 68.11; H, 9.21. Gef. C, 68.60; H, 9.20. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 2925, 1720, 1080, 1020. MS m/z : 634 (M^+), 472 (Aglykon), 454, 410, 207, 189, 109. PMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): 0.89 (3H, s), 1.11 (3H, s), 1.17 (6H, s), 1.26 (3H, s), 1.49 (3H, s), 4.86 (1H, d, $J=8$ Hz). ^{13}C -NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 176.6 (s), 104.0 (d), 80.1 (s), 78.4 (d), 78.2 (d), 77.9 (s), 75.4 (d),

73.0 (t), 71.6 (d), 62.9 (t), 57.4 (d), 55.8 (s), 53.3 (d), 51.4 (d), 42.2 (s), 42.2 (s), 41.0 (d), 40.6 (t), 38.5 (s), 37.7 (s), 37.7 (t), 34.6 (t), 33.8 (t), 31.5 (t), 30.5 (q), 29.3 (q), 28.1 (q), 27.5 (t), 25.4 (t), 23.5 (t), 22.4 (t), 19.1 (t), 18.8 (t), 16.8 (q), 16.8 (q), 15.9 (q).

Glykosid B (III)—Nadeln aus MeOH vom Schmp. 295–301°C und $[\alpha]_D^{20} -1.6^\circ$ ($c=0.60$, Pyridin). $C_{41}H_{66}O_{13}$: Ber. C, 64.20; H, 8.67. Gef. C, 63.92; H, 8.59. IR $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$: 3380, 2920, 1710, 1070, 1020. MS m/z : 634, 472 (Aglykon), 454, 410, 369, 207, 109. PMR (100 MHz, C_5D_5N): 0.77 (3H, s), 1.09 (3H, s), 1.14 (3H, s), 1.19 (3H, s), 1.25 (3H, s), 1.49 (3H, s). ^{13}C -NMR (C_5D_5N) δ : 176.5 (s), 109.4 (d), 104.2 (d), 88.2 (d), 80.8 (d), 80.0 (s), 78.7 (d), 78.1 (d), 78.1 (d), 77.8 (d), 77.7 (d), 72.7 (t), 71.5 (d), 62.6 (t), 62.6 (t), 57.4 (d), 55.7 (s), 53.2 (d), 51.3 (d), 42.2 (s), 42.2 (s), 40.9 (d), 40.7 (t), 38.2 (s), 37.6 (s), 36.3 (t), 34.5 (t), 33.7 (t), 31.4 (t), 30.4 (q), 29.2 (q), 28.1 (q), 27.5 (t), 25.3 (t), 23.4 (t), 22.4 (t), 19.0 (t), 18.8 (t), 16.8 (q), 16.8 (q), 15.8 (q).

Glykosid C (IV)—Nadeln aus MeOH vom Schmp. 260–268°C und $[\alpha]_D^{20} -12.7^\circ$ ($c=0.55$, Pyridin). $C_{47}H_{76}O_{18}$: Ber. C, 60.76; H, 8.25. Gef. C, 61.15; H, 8.20. IR $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$: 3370, 2930, 1700, 1040, 1020. MS m/z : 634, 472 (Aglykon), 454, 410, 369, 207, 189, 109. PMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 0.84 (3H, s), 1.12 (6H, s), 1.21 (3H, s), 1.24 (3H, s), 1.49 (3H, s). ^{13}C -NMR (C_5D_5N) δ : 176.5 (s), 109.4 (d), 105.1 (d), 104.0 (d), 88.2 (d), 80.8 (d), 80.1 (s), 78.8 (d), 78.2 (d), 77.9 (s), 77.9 (d), 77.4 (d), 78.2 (d), 76.9 (d), 75.1 (d), 73.0 (t), 71.6 (d), 71.6 (d), 69.7 (t), 62.6 (t), 62.6 (t), 57.5 (d), 55.7 (s), 53.2 (d), 51.2 (d), 42.2 (s), 42.2 (s), 41.0 (d), 40.7 (t), 38.2 (s), 37.7 (s), 36.6 (t), 34.6 (t), 33.8 (t), 31.4 (t), 30.4 (q), 29.2 (q), 28.3 (q), 27.5 (t), 25.3 (t), 23.4 (t), 22.4 (t), 19.3 (t), 18.8 (t), 16.8 (q), 16.8 (q), 15.8 (q).

Saure Hydrolyse von Glykosid A (II)—20 mg II in 5 ml EtOH wurden mit 5 ml 10 proz. Salzsäure 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit Ethylacetat ausgeschüttelt. Die Ethylacetat-Schicht wurde mit H_2O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde zuerst über Kieselgel (10 g) mit Benzol/ $CHCl_3$ steigender Polarität gereinigt und dann aus MeOH umkristallisiert. Das erhaltene Aglykon wurde dünnschichtchromatographisch und spektroskopisch durch Vergleich mit I identifiziert. Die wässrige Schicht wurde eingengt und der Rückstand über Kieselgel (1 g) mit $CHCl_3/MeOH$ steigender Polarität säulenchromatographiert. Aus der mit $CHCl_3/MeOH$ (60:40) eluierten Fraktion wurden 4 mg D-Glukose von $[\alpha]_D^{20} +20.0^\circ$ ($c=0.20$, H_2O) erhalten, die sich nach Trimethylsilylierung gaschromatographisch identifizieren ließ.

Saure Hydrolyse von Glykosid B (III)—50 mg III in 10 ml EtOH wurden mit 10 ml 10 proz. Salzsäure 2 h unter Rückfluß erhitzt. Wie oben aufgearbeitet wurde als Aglykon Triterpen I erhalten. Die wässrige Schicht wurde eingengt und der Rückstand über Kieselgel (10 g) mit $CHCl_3/MeOH$ steigender Polarität chromatographiert. Aus der mit $CHCl_3/MeOH$ (8:2) eluierten Fraktion 5 mg L-Arabinose von $[\alpha]_D^{20} +53^\circ$ ($c=0.25$, H_2O) und aus der mit $CHCl_3/MeOH$ (6:4) eluierten Fraktion wurden 7 mg D-Glukose vom $[\alpha]_D^{20} +25.0^\circ$ ($c=0.35$, H_2O) erhalten, deren Identifizierung wie oben gaschromatographisch erfolgte.

Saure Hydrolyse von Glykosid C (IV)—140 mg IV in 20 ml EtOH wurden mit 10 ml 15 proz. Salzsäure 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeiten wurde in der organischen Phase Triterpen I gefunden und aus der wässrigen Phase das Zuckergemisch erhalten, das gaschromatographisch quantitativ bestimmt wurde. Man erhielt ein Zuckerverhältnis D-Glukose: L-Arabinose=2:1.

Partielle Hydrolyse von Glykosid C mit Oxalsäure—150 mg Glykosid C (IV) in Dioxan wurden mit 0.02 N-Oxalsäure-Lösung 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Neutralisieren wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand über Kieselgel (25 g) mit $CHCl_3/MeOH$ steigender Polarität chromatographiert. Aus der mit $CHCl_3/MeOH$ (8:2) eluierten Fraktion wurde L-Arabinose erhalten, deren Identifizierung gaschromatographisch erfolgte. Aus der mit $CHCl_3/MeOH$ (7:3) eluierten Fraktion wurden 95 mg Diglukosid (XVI) erhalten. Diglukosid: Nadeln aus MeOH vom Schmp. $>300^\circ C$ und $[\alpha]_D^{20} +5.0^\circ$ ($c=1.0$, Pyridin). $C_{42}H_{68}O_{14}$: C, 63.29; H, 8.60. Gef. C, 62.91; H, 8.30. IR $\nu_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$: 3400, 2935, 1715, 1070, 1040. MS m/z : 634, 472 (Aglykon), 454, 410, 369, 207, 109. PMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 0.86 (3H, s), 1.16 (6H, s), 1.18 (3H, s), 1.26 (3H, s), 1.50 (3H, s), 4.79 (1H, d, $J=8$ Hz), 5.07 (1H, d, $J=8$ Hz). ^{13}C -NMR (C_5D_5N) δ : 176.6 (s), 105.6 (d), 105.1 (d), 80.1 (s), 78.3 (d), 78.3 (d), 77.9 (d), 77.9 (s), 77.1 (d), 75.1 (d), 73.1 (t), 71.2 (d), 69.9 (t), 62.6 (t), 57.4 (d), 55.7 (s), 53.3 (d), 51.4 (d), 42.3 (s), 42.2 (s), 42.2 (t), 41.0 (d), 40.6 (t), 38.3 (s), 37.6 (s), 36.3 (t), 34.6 (t), 33.8 (t), 31.4 (t), 30.5 (q), 29.2 (q), 28.2 (q), 27.5 (t), 25.4 (t), 23.5 (t), 22.4 (t), 19.2 (t), 19.0 (t), 18.8 (t), 16.8 (q), 16.8 (q), 15.9 (q).

Enzymatische Hydrolyse von Glykosid C (IV)—50 mg IV in Essigsäure/Na-Acetat-Puffer-Lösung wurde mit β -Glukosidase bei 27°C über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde eingedampft und der Rückstand an Kieselgel (5 g) mit $CHCl_3/MeOH$ (9:1) steigender Polarität säulenchromatographiert. Aus der mit $CHCl_3/MeOH$ (8:2) eluierten Fraktion wurde Glykosid B (III) und aus der mit $CHCl_3/MeOH$ (6:4) eluierten Fraktion D-Glukose erhalten.

Permethylierung von Glykosid C (IV)—Es wurde die Methode von Hakomori angewandt. Nachdem 5 ml DMSO und 500 mg 50 proz. NaH unter N_2 -Atmosphäre 1.5 h bei 70°C gerührt worden waren, fügte man die Lösung von 50 mg IV in 4 ml DMSO hinzu. Nach 1 h Rühren unter Luft-Abschluß, gab man 5 ml Methyljodid zu und ließ noch 2 h rühren. Danach wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen, mit 3 proz. Salzsäure angesäuert und mit Ethylacetat ausgeschüttelt. Der Ethylacetat-Auszug wurde mit 50 proz. $Na_2S_2O_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde über Kieselgel mit $CHCl_3/Et_2O$ (1:1) chromatographiert und 45 mg Permethyläther (XVII) erhalten. Pulver von $[\alpha]_D^{25} -13.0^\circ$ ($c=2.2$, $CHCl_3$). Das IR-Spektrum war frei von OH-Banden. IR $\nu_{\max}^{CHCl_3}$

cm⁻¹: 2940, 1725, 1450, 1375, 1095. PMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 0.78 (3H, s), 0.94 (6H, s), 0.97 (3H, s), 1.32 (3H, s), 1.47 (3H, s), 3.13 (3H, s), 3.38—3.62 (9 × CH₃O).

Methanolyse von XVII—Die Lösung von 15 mg XVII in 2 ml 9 proz. methanolischer Salzsäure wurde 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend neutralisierte man mit Silbercarbonat, filtrierte die Silbersalze ab und destillierte das Lösungsmittel in Vak. ab. Das entstandene Hydrolyseprodukt wurden über Kieselgel mit CHCl₃/Äther chromatographiert und neben Methylglykosid-Gemisch 17-Methyläther (XVIII) von I als Platten vom Schmp. 280—285°C (aus CHCl₃/MeOH) erhalten, deren Identifizierung durch Mischschmelzpunkt und Vergleich des IR-Spektrums mit dem des aus Triterpen I synthetisierten Produkt erfolgte. C₃₁H₅₀O₄: C, 76.50; H, 10.36. Gef. C, 76.25; H, 10.50. Die Identifizierung der erhaltenen Methylglykoside erfolgte cogaschromatographisch mit authentischen Produkten. Es konnten die Glykoside, Methyl-2,3,5-trimethylarabinofuranosid (A), Methyl-2,3,4,6-tetramethylglukopyranosid (B) und Methyl-3,4-dimethylglukopyranosid (C) nachgewiesen wurde. Kapillarsäule (3.0 m × 0.25 mm (I.D.), WCOT, SE-30). A: t_R: 5.1 min (Säuletemp. 130°C), B: t_R: 8.6 min und 10.1 min (Säuletemp. 130°C), Silyläther von C: t_R 10.8 min und 13.1 min (Säuletemp. 150°C).

24-O-Triyläther (XIX) von I—35 mg I in 4 ml Pyridin wurden mit 200 mg Tritylchlorid unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser geößt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde mit 5 proz. HCl und H₂O gewaschen. Nach dem Eindampfen wurde es mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (Lösungsmittel: CHCl₃) aufgetrennt. 23 mg Pulver von [α]_D²⁰ + 20.0° (c = 1.1, CHCl₃). MS m/z: 714, 637, 471, 441, 243, 165. IR ν_{max}^{CHCl₃} cm⁻¹: 3400, 2925, 1720, 1600, 1450, 1270, 1155, 1060, 695. PMR (60 MHz, CDCl₃) δ: 0.30 (3H, s), 0.90 (6H, s), 1.15 (3H, s), 1.29 (3H, s), 1.49 (3H, s), 2.86 (1H, d, J = 11 Hz), 3.11 (1H, d, J = 11 Hz), 7.0—7.6 (15H).

Methylierung von XIX—20 mg XIX wurden nach Hakomori methyliert. Kristallisiert aus CHCl₃/MeOH um. 13 mg farblose Schuppen (XX) vom Schmp. 245—248°C. MS m/z: 728, 615, 485, 243, 165. IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 2945, 1735, 1495, 1453, 1395, 1160, 1067, 1035, 755, 707. PMR (60 MHz, CDCl₃) δ: 0.30 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.90 (3H, s), 1.14 (3H, s), 1.44 (3H, s), 1.53 (3H, s), 2.83 (1H, d, J = 9 Hz), 3.08 (1H, d, J = 9 Hz), 3.10 (3H, s), 7.0—7.6 (15H).

Hydrolyse von XX—10 mg XX in 10 ml Aceton wurden mit einem Tropfen von H₂SO₄ versetzt und bei Zimmertemperatur 2 Tage belassen. Die Reaktionsmischung wurde in Eiswasser gegeben und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde mit H₂O gewaschen und getrocknet. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand an Kieselgel mit CHCl₃/Äther säulenchromatographiert. 4 mg XVIII wurden erhalten. Platten aus CHCl₃/MeOH vom Schmp. 280—284°C. MS m/z: 486, 456, 455, 454, 424, 207, 73. IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3470, 2950, 1700, 1455, 1390, 1195, 1120, 1030, 970. PMR (60 MHz, CDCl₃) δ: 0.82 (3H, s), 0.96 (6H, s), 1.00 (3H, s), 1.32 (3H, s), 1.46 (3H, s), 3.13 (3H, s), 3.42 (1H, d, J = 12 Hz), 3.73 (1H, d, J = 12 Hz).

Danksagung Für die Förderung eines Teils dieser Arbeit sei dem Ministerium für Erziehung - Grant-in-Aid for Scientific Research, 1980 (No. 349025) - gedankt.

Literatur und Anmerkung

- 1) N. Tanaka, T. Murakami, Y. Saiki, C.-M. Chen und L.D. Gomez P., *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 3455 (1981).
- 2) H. Ageta, K. Iwata und Y. Otake, *Chem. Pharm. Bull.*, **11**, 407 (1963).
- 3) H. Budzikiewicz, J.M. Wilson und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3688 (1963); R. Takahashi, O. Tanaka und S. Shibata, *Phytochemistry*, **8**, 2345 (1969); K.J. Ronaldson und A.L. Wilkins, *Aust. J. Chem.*, **31**, 215 (1978).
- 4) C.R. Narayanan und N.K. Venkatasubramanian, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 3639 (1965).
- 5) R.C. Cambie, *J. Org. Chem.*, **40**, 3789 (1975); G.C. Very, "Topics in Carbon 13-NMR Spectroscopy," Willy-Interscience, New York, 1976.
- 6) Hopan-28,22-olid, das bisher in den Pflanzen nicht gefunden worden war, wurde von uns (C.-M. Chen, H.-S. Lin, J.-J. Yang, T. Murakami und Y. Saiki) aus den oberirdischen Teilen von *Cibotium barometz* (L.) J. Sm. isoliert.
- 7) N. Tanaka, T. Murakami, Y. Saiki und C.-M. Chen, noch nicht veröffentlicht.
- 8) H. Ageta und K. Shiojima, *Chem. Comm.*, **1968**, 1372.
- 9) K. Tori und S. Seo, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 179; R. Kasai, M. Suzuo und O. Tanaka, *ibid.*, **1977**, 175.
- 10) W.N. Haworth und E.L. Hirst, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 2615.
- 11) O. Tanaka, Abstracts of Papers, 21st Meeting of Kanto Branch, Pharmaceutical Society of Japan, Tokyo, 1977, S. 33.
- 12) G.V. Baddely, T.G. Halsall und E.R.H. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3891.
- 13) W.J. Dunstan, H. Fazakerley, T.G. Halsall und E.R.H. Jones, *Croat. Chim. Acta*, **29**, 173 (1957).