

Helmut Ripperger und Klaus Schreiber \*)

## Struktur von Paniculonin A und B, zwei neuen Spirostan-glykosiden aus *Solanum paniculatum* L.

Aus dem Institut für Kulturpflanzenforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Gatersleben

(Eingegangen am 1. Februar 1968)

Die aus Blättern von *Solanum paniculatum* L. (*Solanaceae*) isolierten Steroidsaponine Paniculonin A und B wurden durch Partial- und Totalhydrolyse sowie Abbau der Permethyglykoside als 6-O-[ $\beta$ -D-Xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-6-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-paniculogenin (1) und 6-O-[ $\alpha$ -L-Rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-6-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-paniculogenin (5) strukturell aufgeklärt. Einige Derivate der 6-Desoxy-D-glucose (D-Chinovose) werden erstmals beschrieben.

Wurzeln der südamerikanischen *Solanaceae* *Solanum paniculatum* L.<sup>1,2)</sup> und des in den Tropen beider Hemisphären beheimateten *Solanum torvum* Swartz<sup>3)</sup> enthalten das stickstoffhaltige Furostanglucosid Jurubin [(25S)-3 $\beta$ -Amino-26-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-5 $\alpha$ -furostandiol-(22 $\alpha$ .26)], Blätter der gleichen Pflanzen hingegen Glykoside von Neochlorogenin [(25S)-5 $\alpha$ .22 $\alpha$ O-Spirostandiol-(3 $\beta$ .6 $\alpha$ )] und Paniculogenin [(23S:25S)-5 $\alpha$ .22 $\alpha$ O-Spirostantriol-(3 $\beta$ .6 $\alpha$ .23), 23S-Hydroxy-neochlorogenin]<sup>1,3,4)</sup>. Im folgenden berichten wir über die Strukturaufklärung von zwei aus *S. paniculatum* isolierten Paniculogeninglykosiden, Paniculonin A (Schmp. 262–264°,  $[\alpha]_D^{20}$ : –61.2° in Pyridin)<sup>4)</sup> und Paniculonin B (Schmp. 237–238°,  $[\alpha]_D^{20}$ : –78.9° in Pyridin)<sup>4)</sup>.

Nach Elementaranalyse und Elektronenanlagerungs-Massenspektrum besitzt Paniculonin A die Summenformel C<sub>38</sub>H<sub>62</sub>O<sub>13</sub>, Paniculonin B C<sub>39</sub>H<sub>64</sub>O<sub>13</sub>; sie enthalten neben dem Aglykon Paniculogenin je 1 Mol. Pentose (endständig) und Desoxyhexose bzw. 2 Moll. Desoxyhexose<sup>4)</sup>. Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß es sich bei der A-Verbindung um 6-O-[ $\beta$ -D-Xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-6-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-paniculogenin (1) und bei dem B-Glykosid um 6-O-[ $\alpha$ -L-Rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-6-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-paniculogenin (5) handelt.

\*) Neue Anschrift: Institut für Biochemie der Pflanzen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Halle (Saale).

1) K. Schreiber, H. Ripperger und H. Budzikiewicz, Tetrahedron Letters [London] 1965, 3999.

2) K. Schreiber und H. Ripperger, Tetrahedron Letters [London] 1966, 5997; H. Ripperger, H. Budzikiewicz und K. Schreiber, Chem. Ber. 100, 1725 (1967).

3) K. Schreiber und H. Ripperger, Kulturpflanze 15, 199 (1967).

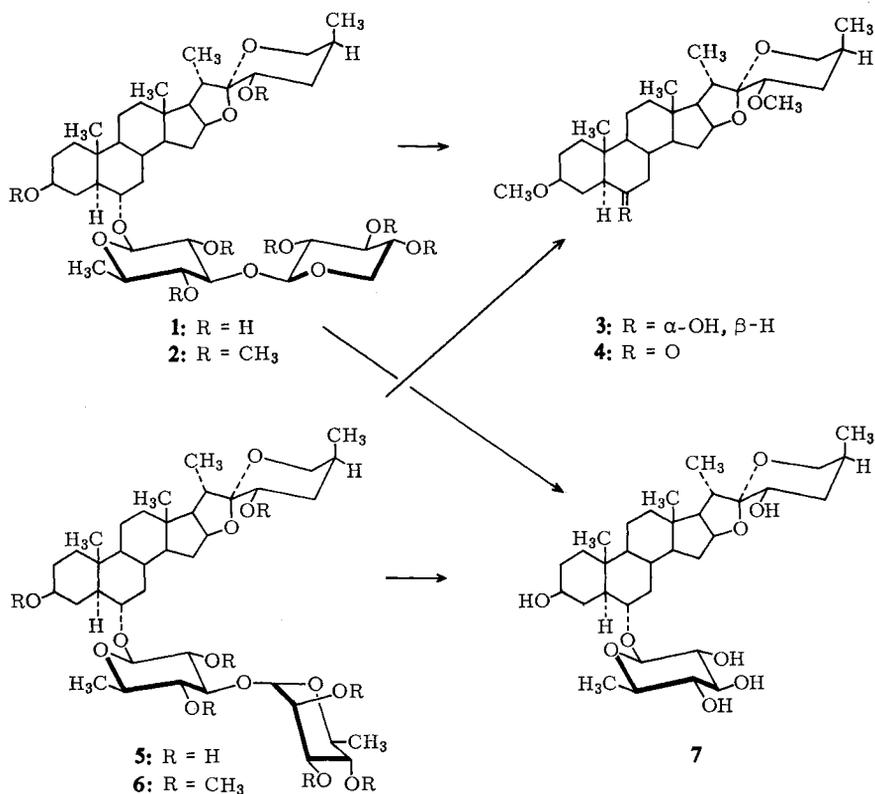
4) H. Ripperger, K. Schreiber und H. Budzikiewicz, Chem. Ber. 100, 1741 (1967).

Nach mineralaurer Hydrolyse von Paniculonin A (**1**) konnte auBer Paniculogenin<sup>4)</sup> papier- und dUnnschichtchromatographisch<sup>5)</sup> Xylose und Rhamnose oder 6-Desoxyglucose nachgewiesen werden<sup>4)</sup>, wobei allerdings auf Grund der angewendeten Methodik<sup>5)</sup> eine Differenzierung zwischen beiden 6-Desoxy-hexosen nicht mOglich ist<sup>6)</sup>. Paniculonin B (**5**) lieferte bis auf die hier fehlende Xylose gleiche Befunde<sup>4)</sup>. Partialhydrolyse von **1** und **5** (13stdg. Erhitzen des Rohsaponingemischs mit 0.07*n* wÄhr.-methanol. HCl) fUhrte unter Abspaltung des jeweils endstÄndigen Zuckers zu dem einheitlichen Monosid **7**; im Reaktionsgemisch lieBen sich lediglich geringe Mengen sowohl der Ausgangsglykoside als auch des Aglykons nachweisen. Hydrolyse von **7** ergab (neben wenig Neochlorogenin<sup>4)</sup>) Paniculogenin und 6-Desoxy- $\alpha$ -D-glucose ( $\alpha$ -D-Chinovose)<sup>7)</sup>, die mit Hilfe eines authentischen PrÄparats<sup>8)</sup> eindeutig identifiziert wurde.

Zur KlÄrung der VerknÜpfungsweise der Zucker untereinander sowie mit dem Aglykon wurden beide Saponine **1** und **5** mit Methyljodid in Dimethylformamid bei Gegenwart von frisch gefÄltem Silberoxid<sup>9)</sup> in die entsprechenden Heptamethyl-derivate **2** und **6** übergEFuhrt. AnschlieBende saure Methanolyse lieferte in beiden FÄllen als Steroidkomponente amorphes 3.23-Di-O-methyl-paniculogenin (**3**), das bei Dehydrierung mit Kiliani-Reagens kristallines (23*S*:25*S*)-3 $\beta$ .23-Dimethoxy-5 $\alpha$ .22 $\alpha$ O-spirostanon-(6) (**4**) ergab. Das Circular dichrogramm von **4** stimmt mit jenem von 3 $\beta$ -Acetoxy-5 $\alpha$ -cholestanon-(6)<sup>10)</sup> in Vorzeichen (negativ), GrÖBe und Feinstruktur nahezu überein, womit die 6-Stellung der Ketogruppe bewiesen ist. FUr ein 3-Keto-<sup>11)</sup> oder 23-Keto-spirostan<sup>4)</sup> ist ein positiver Cotton-Effekt zu erwarten. Auch die molare Drehungsverschiebung (**3**  $\rightarrow$  **4**) von  $-241^\circ$  ist nur mit einer 6-Keto-Gruppe zu vereinbaren, fUr die  $\Delta[M] = -168^\circ$ <sup>12)</sup> angegeben wird, wÄhrend die entsprechenden Differenzen fUr eine 3-Keto-<sup>12)</sup> oder 23-Keto-Gruppe<sup>4)</sup> positiv sind. Hiernach muB die Zuckerkette bei beiden Saponinen **1** und **5** über die 6 $\alpha$ -Hydroxy-Gruppe mit Paniculogenin verbunden sein.

WÄhrend bis vor kurzem nur 3-glykosylierte Spirosterane bekannt waren<sup>13)</sup>, mehren sich neuerdings Befunde über andere Stellungen der Kohlenhydratkomponente. So sind die

- 5) H. Kaufmann, P. MÜhlradt und T. Reichstein, *Helv. chim. Acta* **50**, 2287 (1967). FUr die freundliche ÜBerlassung des Manuskripts vor der Publikation danken wir Herrn Prof. T. Reichstein, Basel, sehr herzlich.
- 6) Eine solche Differenzierung gelingt jedoch durch Hochspannungs-Papierelktrophorese<sup>5)</sup>, die aber in diesem Fall nicht eingesetzt wurde.
- 7) J. Staněk, M. Černý, J. Koucurek und J. Pacák, *The Monosaccharides*, S. 433, Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prag 1963.
- 8) FUr diese Probe danken wir Herrn Prof. T. Reichstein, Basel, sehr herzlich.
- 9) Zur Methodik vgl. R. Kuhn, H. Trischmann und I. Löw, *Angew. Chem.* **67**, 32 (1955); R. Kuhn, I. Löw und H. Trischmann, *Chem. Ber.* **88**, 1492, 1690 (1955); K. Wallenfels, G. Bechtler, R. Kuhn, H. Trischmann und H. Egge, *Angew. Chem.* **75**, 1014 (1963).
- 10) L. Velluz, M. Legrand und M. Grosjean, *Optical Circular Dichroism*, S. 212, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., und Academic Press, New York und London 1965.
- 11) C. Djerassi und R. Ehrlich, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 440 (1956).
- 12) L. F. Fieser und M. Fieser, *Steroide*, S. 195, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961.
- 13) Vgl. R. Tschesche in H. Lettré, H. H. Inhoffen und R. Tschesche, *Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe*, 2. Aufl., Bd. 1, S. 208, F. Enke Verlag, Stuttgart 1954; R. Tschesche und G. Wulff, *Planta med.* [Stuttgart] **12**, 272 (1964); N. K. Kochetkov und A. J. Khorlin, *Arzneimittel-Forsch.* **16**, 101 (1966).



Zucker in Convallasaponin-D mit O(1)<sup>14</sup>, in Yononin mit O(2)<sup>15</sup> und in Convallasaponin-B mit O(5)<sup>14</sup> verbunden. Auch im Saponin Hispidin, das bei Hydrolyse (25*R*)-12β-Hydroxy-5α,22α*O*-spirostanon-(3) liefert<sup>16</sup>, ist eine Verknüpfung der Kohlenhydratkomponente über eine 3-Hydroxy-Gruppe nicht möglich.

Nach Methanolyse der Permethylglykoside **2** und **6**, Abtrennung der Steroidkomponente **3** sowie anschließender Hydrolyse und Entsäuerung (mit Dowex 3) des Filtrats ließ sich durch Kieselgel-Chromatographie eine in beiden Fällen identische Di-*O*-methyl-6-desoxy-D-glucose sowie zusätzlich aus **2** 2,3,4-Tri-*O*-methyl-α-D-xylose<sup>17,18</sup> bzw. aus **6** 2,3,4-Tri-*O*-methyl-L-rhamnose<sup>17</sup> isolieren; die letztgenannte Verbindung wurde durch Darstellung von Methyl-2,3,4-tri-*O*-methyl-α-L-rhamnopyranosid<sup>17</sup> charakterisiert.

<sup>14</sup> I. Yoshizawa, M. Tohma und M. Kimura, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **15**, 129 (1967).

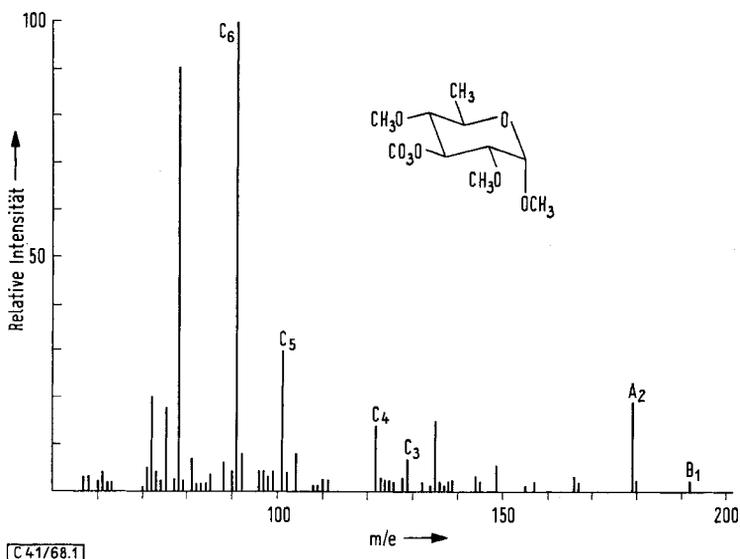
<sup>15</sup> T. Kawasaki und K. Miyahara, Tetrahedron [London] **21**, 3633 (1965).

<sup>16</sup> P. C. Maiti und S. Mookherjea, Chem. and Ind. **1965**, 1653.

<sup>17</sup> G. G. Maker, Advances Carbohydrate Chem. **10**, 257 (1955); S. Hanessian, ebenda **21**, 143 (1966).

<sup>18</sup> F. Micheel, Chemie der Zucker und Polysaccharide, 2. Aufl., S. 435, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig 1956.

Di-*O*-methyl-6-desoxy-glucosen sind bisher noch unbekannt, so daß die isolierte Verbindung nicht direkt identifiziert werden konnte. Ihre Struktur wurde massenspektrometrisch ermittelt<sup>19)</sup>. Hierzu wurde das Methylglykosid dargestellt und dieses mit Trideuteromethyljodid in das Trimethyl-trideuteromethyl-Derivat übergeführt. Nach dem Massenspektrum (vgl. Abbild. und Schema), in dem das Molekül-Ion nicht feststellbar ist, handelt es sich um die Pyranoseform des 6-Desoxy-glucose-Derivats, da 1. die Anwesenheit des Fragments A<sub>2</sub><sup>20)</sup> bei  $m/e = 179$  die Abspaltung



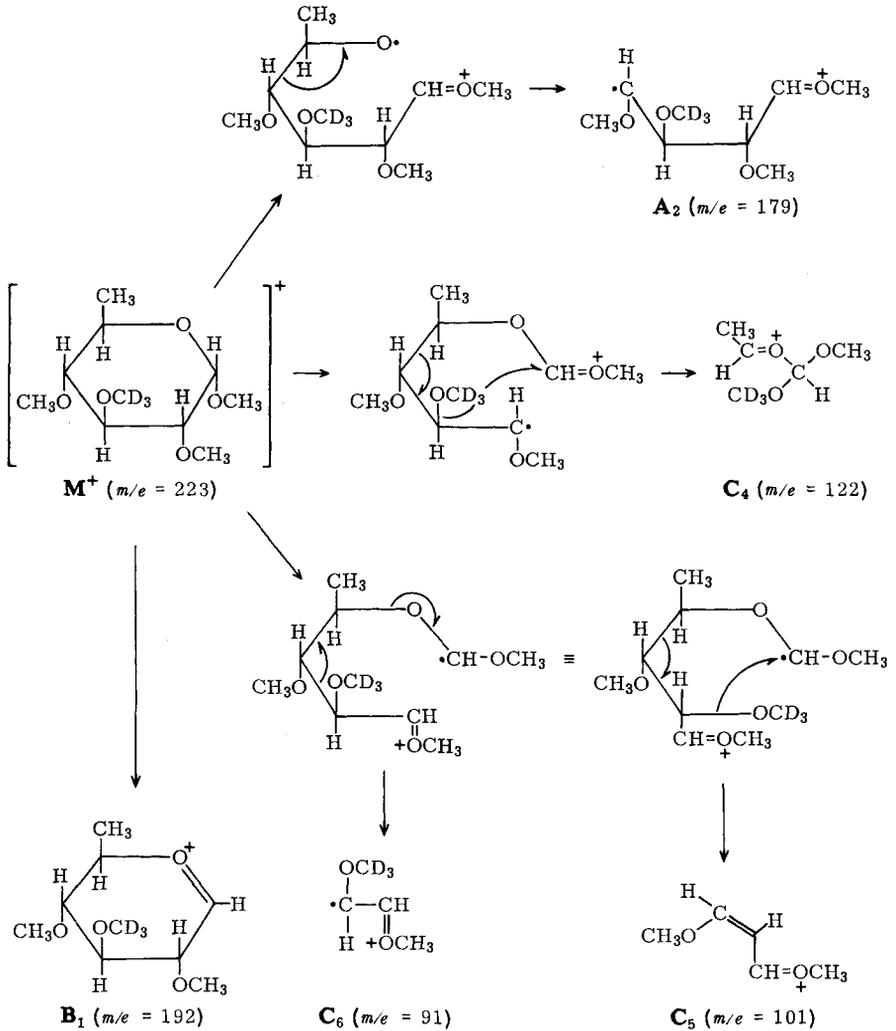
Massenspektrum von Methyl-2,4-di-*O*-methyl-3-*O*-trideuteromethyl-6-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid

von Acetaldehyd anzeigt<sup>19)</sup> und 2. die für Furanoside typische E-Fragmentierung<sup>19)</sup> fehlt. Die 3-Stellung der Trideuteromethylgruppe ergibt sich aus den Intensitätsverhältnissen folgender Peaks:  $m/e = 129 > 132$ ,  $101 > 104$ ,  $91 > 88$  sowie aus der Anwesenheit eines Peaks bei  $m/e = 122$ . Dagegen fehlt ein Peak bei  $m/e = 119$ , der bei 2- oder 4-Stellung vorhanden sein müßte<sup>21)</sup>. Nach diesen Befunden und auf Grund der spezifischen Drehung handelt es sich also hier um Methyl-2,4-di-*O*-methyl-3-*O*-trideuteromethyl-6-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid und bei dem Dimethylzucker um 2,4-Di-*O*-methyl-6-desoxy- $\alpha$ -D-glucose (2,4-Di-*O*-methyl- $\alpha$ -D-chinovose). Letztere wurde als *N*-[2,4-Di-*O*-methyl-6-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-anilin und 2,3,4-Tri-*O*-methyl-6-desoxy-D-glucose charakterisiert.

<sup>19)</sup> Vgl. K. Heyns, H. F. Grützmaier, H. Scharmann und D. Müller in E. Heilbronner, U. Hofmann, K. Schäfer, G. Wittig und F. Boschke, Fortschritte der chemischen Forschung, Bd. 5, Heft 3, S. 448, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966.

<sup>20)</sup> Zur Bezeichnung vgl. l. c.<sup>19)</sup>

<sup>21)</sup> Vgl. N. K. Kochetkov und O. S. Chizkov, Tetrahedron [London] **21**, 2029 (1965), Tab. 6.



Massenspektrometrische Fragmentierung von Methyl-2,4-di-O-methyl-3-O-trideuteromethyl-6-deoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid

Für beide Saponine ist damit eine Bindung des endständigen Zuckers an die 3-Hydroxy-Gruppe der 6-Desoxy-D-glucose bewiesen. Die durch die Formelbilder 1 und 2 sowie 5–7 gekennzeichnete Konfiguration der glykosidischen Bindungen wurde auf Grund der Klyneschen Regel<sup>22)</sup> abgeleitet.

Die aus *Solanum paniculatum* isolierten Steroidsaponine Paniculonin A und B (1 und 5) unterscheiden sich somit in dreifacher Hinsicht von den bisher bekannten Vertretern dieser Naturstoffgruppe: 1. durch das Vorliegen eines 23-hydroxylierten

<sup>22)</sup> W. Klyne, Biochem. J. **47**, XLI (1950); zur spezifischen Drehung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-6-desoxy-D-glucopyranosid vgl. l. c.<sup>18)</sup>, S. 429.

Spirostans als Aglykon, 2. durch die Verknüpfung der Kohlenhydratkomponenten mit der 6 $\alpha$ -Hydroxy-Gruppe des Steroids und schließlich 3. durch die Anwesenheit von 6-Desoxy-D-glucose (D-Chinovose) als Glykosidbaustein. Bei Untersuchung von Steroidsaponinen und -alkaloiden wurden die Zucker oft nur papierchromatographisch identifiziert. Im Falle eines so erfolgten Rhamnose-Nachweises kann eine Verwechslung mit 6-Desoxy-glucose nicht ausgeschlossen werden<sup>5)</sup>.

Herrn Privatdozent Dr. H. Budzikiewicz, Braunschweig, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Privatdozent Dr. G. Snatzke, Bonn, für das Circular dichrogramm sowie Frau W. Straube und Fräulein E. Hinze für fleißige Mitarbeit. Die Elementaranalysen wurden von Herrn R. Martin, Leipzig, ausgeführt.

## Beschreibung der Versuche

Die *Schmelzpunkte* wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt und sind korrigiert. — Die *Infrarotspektren* wurden mit dem Zeiss-Zweistrahlspektralphotometer UR 10 gemessen. — Die *Massenspektren* nahm man mit dem Atlas-Massenspektrometer CH 4 (Ionisierungsenergie 70 eV, Ionisierungsstrom 30  $\mu$ A, direkte Probeeinführung), das *Circular dichrogramm* (CD) mit dem Roussel-Jouan-Dichrographen auf. — Die *Dünnschichtchromatographie* erfolgte an Kieselgel G (Merck); Plattengröße 13  $\times$  25 cm, je Platte 6.0 g Adsorbens; Nachweis mit Cer(IV)-sulfat in 50proz. Schwefelsäure bei 110°, Nachweis der nichtmethylierten Zucker mit Anilinhydrogenphthalat. — Zur *Elementaranalyse* wurde bei 100° i. Hochvak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Paraffin bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wenn nicht anders angegeben.

*6-O-[6-Desoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-paniculogenin (7)*: Die Lösung von 17.0 g *Rohglykosid-Gemisch* in 34 ccm Methanol und 70 ccm *n*/10 HCl wurde 13 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man versetzte mit verd. Ammoniak und extrahierte mit Chloroform/Äthanol (2 : 1). Nach Abdestillieren des Extraktionsmittels wurde der Rückstand in wenig wassergesätt. Chloroform gelöst und an 1 kg Kieselgel (VEB Laborchemie Apolda, in Chloroformsuspension mit 125 ccm 2proz. Ammoniak 24 Stdn. stehengelassen) chromatographiert. Die Säule wurde mit 1 l wassergesätt. Chloroform gewaschen und mit Chloroform + 5% Methanol + 0.25% Wasser (Frakt. 1–25) bzw. Chloroform + 10% Methanol + 0.5% Wasser (Frakt. 26–35) eluiert; Frakt. zu 500 ccm. Der Rückstand der Frakt. 30 und 31 wurde in Aceton gelöst und mit Äther ausgefällt: 2.25 g farbloses, amorphes Pulver;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-46.8^\circ$  (Pyridin, *c* = 1.35).

C<sub>33</sub>H<sub>54</sub>O<sub>9</sub> (594.8) Ber. C 66.63 H 9.15 Gef. C 66.01 H 8.97

*6-Desoxy- $\alpha$ -D-glucose (a-D-Chinovose)*: 1.0 g 7 wurde mit 20 ccm *n* HCl in 50proz. Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Versetzen mit Wasser fiel das Aglykon aus. Das Filtrat wurde an 20 g Dowex 3 (20/50 mesh, OH-Form) entsäuert, i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand mehrmals mit Aceton ausgekocht, die acetonische Lösung auf ein kleines Vol. eingengt und mit Äther versetzt. Nach Animpfen mit 6-Desoxy- $\alpha$ -D-glucose kristallisierten 104 mg (38%) in Form von Rosetten aus; aus Aceton Schmp. 140 bis 142° und  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+64.8^\circ$  (Wasser, *c* = 0.84)  $\rightarrow$   $+32.6^\circ$  (48 Stdn.) [Lit.<sup>7)</sup>: Schmp. 146°,  $[\alpha]_D$ :  $+63.2^\circ \rightarrow +29.1^\circ$  (Wasser)]; der Misch-Schmp. mit authent. 6-Desoxy- $\alpha$ -D-glucose<sup>8)</sup> ist ohne Depression, die IR-Spektren in KBr<sup>23)</sup> stimmen völlig überein und sind von jenem der L-Rhamnose deutlich verschieden.

<sup>23)</sup> Für die Infrarotspektroskopie von Zuckern eignet sich die KBr-Preßtechnik vorzüglich; dagegen ist die Nujolmethode völlig unbrauchbar.

*Hepta-O-methyl-6-O-[\beta-D-xylopyranosyl-(1\to3)-6-desoxy-\beta-D-glucopyranosyl]-paniculogenin (Hepta-O-methyl-paniculonin A, 2)*: Die Lösung von 3.40 g *Paniculonin A* (**1**) und 12.5 ccm *Methyljodid* in 30 ccm *Dimethylformamid* wurde 72 Stdn. mit 12.5 g *Silberoxid* geschüttelt. Das Silberoxid wurde abzentrifugiert und 2 mal mit Chloroform gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden mit 200 ccm 1proz. wäbr. Kaliumcyanid-Lösung versetzt und 5 mal mit je 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Auszüge wusch man 4 mal mit je 100 ccm Wasser und trocknete über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak., zuletzt bei  $80^\circ$  Badtemp., wurde die Methylierung wiederholt. Umkristallisation aus Methanol lieferte 2.50 g (65%) Plättchen vom Schmp.  $118-120^\circ$ ,  $R_F$  0.42 (Chloroform + 3% Methanol) und  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-52.0^\circ$  (Chloroform,  $c = 1.16$ ). Im IR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) war keine OH-Absorption nachweisbar.

$\text{C}_{45}\text{H}_{76}\text{O}_{13}$  (825.1) Ber. C 65.50 H 9.29 Gef. C 65.03 H 9.37

*Hepta-O-methyl-6-O-[\alpha-L-rhamnopyranosyl-(1\to3)-6-desoxy-\beta-D-glucopyranosyl]-paniculogenin (Hepta-O-methyl-paniculonin B, 6)*: 1.30 g *Paniculonin B* (**5**) wurden methyliert, wie für das A-Glykosid **1** beschrieben (2malige Umsetzung). Umkristallisation aus Chloroform/Methanol ergab 0.93 g (63%) Nadeln vom Schmp.  $212-214^\circ$ ,  $R_F$  0.42 (Chloroform + 3% Methanol) und  $[\alpha]_D^{18}$ :  $-63.8^\circ$  (Chloroform,  $c = 0.99$ ). Im IR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) war keine OH-Absorption sichtbar.

$\text{C}_{46}\text{H}_{78}\text{O}_{13}$  (839.1) Ber. C 65.84 H 9.37 Gef. C 65.62 H 9.51

(23S:25S)-3\beta,23-Dimethoxy-5\alpha,22\alpha-O-spirostanon-(6) (**4**)

a) Die Lösung von 1.90 g **2** und 2.5 g *Chlorwasserstoff* in 50 ccm absol. *Methanol* wurde 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann mit 10 ccm Wasser versetzt und i. Vak. auf etwa 10 ccm eingengt. Nach Zugabe von 50 ccm *n* HCl fiel (23S:25S)-3\beta,23-Dimethoxy-5\alpha,22\alpha-O-spirostanol-(6a) (**3**) aus, das nach Vakuumtrocknung<sup>24</sup>) in 25 ccm Aceton gelöst wurde. Man versetzte mit *Chrom(VI)-oxid*-Lösung (1.0 g *Chrom(VI)-oxid* + 1.0 ccm konz. Schwefelsäure, mit Wasser auf 5.0 ccm aufgefüllt), bis die Chromatfarbe bestehen blieb, gab Wasser zu und extrahierte mit Äther. Der Extrakt wurde mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand an 125 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Merck) der Akt.-St. II chromatographiert; Fraktt. zu 125 ccm. Die Fraktt. 1-6 wurden mit Benzol, 7-11 mit Benzol + 2% Äther und 12-32 mit Benzol + 5% Äther eluiert. Der Rückstand der Fraktt. 16-30 ( $R_F$  0.40 bei DC mit Chloroform + 2.5% Methanol) ergab aus *n*-Hexan 0.28 g (26%) derbe Nadeln von **4**, Schmp.  $138-142^\circ$  und  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-88.6^\circ$  (Chloroform,  $c = 0.73$ ).

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1107 (Äther), 1721/cm (Sechsringketon).

CD (Dioxan):  $\Delta\epsilon_{330} = 0$ ,  $\Delta\epsilon_{311} = -0.79$  (Schulter),  $\Delta\epsilon_{302} = -1.21$  (negatives Maximum),  $\Delta\epsilon_{294} = -1.17$  (negatives Maximum),  $\Delta\epsilon_{285} = -0.91$  (Schulter),  $\Delta\epsilon_{235} = 0$  ( $c = 0.12$  g/100 ccm).

Elektronenstoß-Massenspektrum:  $m/e = 474$  ( $\text{M}^+$ ), 375 (e, stark), 374 (e-1, stärker als e), 345 (stark), 343 (e- $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 342 (e- $\text{CH}_3\text{OH}-1$ ), 301 (a), 269 (a- $\text{CH}_3\text{OH}$ )<sup>25</sup>).

$\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_5$  (474.7) Ber. C 73.37 H 9.75 Gef. C 73.59 H 9.98

b) Nach Hydrolyse von 1.0 g **6** mit Chlorwasserstoff in absol. *Methanol* erhielt man 0.21 g (37%) Nadeln (aus *n*-Hexan) vom Schmp.  $142-146^\circ$  und  $[\alpha]_D^{19}$ :  $-84.6^\circ$  (Chloroform,  $c = 0.79$ ), nach Misch-Schmp., DC, IR- und Massenspektrum identisch mit nach a) gewonnenem **4**.

<sup>24</sup>) 1.05 g; war auch nach Chromatographie nicht kristallisierbar;  $[\alpha]_D^{21}$ :  $-37.7^\circ$  (Chloroform,  $c = 0.89$ ), Elektronenstoß-Massenspektrum:  $m/e = 476$  ( $\text{M}^+$ ).

<sup>25</sup>) Zur Bedeutung von e und a vgl. I. c. 4).

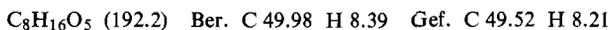
**2.3.4-Tri-O-methyl- $\alpha$ -D-xylose:** Das nach Methanolyse von *Heptamethylpaniculonin A* (2) erhaltene wäbr. Filtrat der 3-Fällung wurde 3 Stdn. bei 95–100° gehalten und durch eine Säule aus 60 g Dowex 3 filtriert. Die Säule wurde gründlich mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat engte man i. Vak. zur Trockne ein und chromatographierte den Rückstand (0.60 g) an 60 g Kieselgel, das 20 g Wasser adsorbiert hatte; Fraktt. zu 100 ccm. Die Fraktt. 1–2 wurden mit Benzol/Chloroform (1:1), 3–10 mit Chloroform und 11–20 mit Chloroform + 5% Methanol eluiert. Der Rückstand der Fraktt. 5–6 ( $R_F$  0.65 bei DC mit Chloroform + 20% Methanol) ergab nach Kristallisation aus n-Hexan 0.18 g (41%) derbe Kristalle vom Schmp. 86–90° und  $[\alpha]_D^{20}$ : +62.4° (Chloroform,  $c = 0.87$ )  $\rightarrow$  +29.4° (7 Tage) [Lit.: Schmp. 91–92°<sup>17</sup>],  $[\alpha]_D$ : +55.8°  $\rightarrow$  +24.2° in Chloroform<sup>18</sup>].

**2.3.4-Tri-O-methyl-L-rhamnose:** Das nach Methanolyse von *Heptamethylpaniculonin B* (6) erhaltene wäbr. Filtrat der 3-Fällung wurde 3 Stdn. bei 95–100° gehalten und durch eine Säule aus 30 g Dowex 3 filtriert. Der nach Abdestillieren des Wassers i. Vak. gewonnene Rückstand wurde an 40 g Kieselgel, das 20 g Wasser adsorbiert hatte, chromatographiert. Fraktt. zu 50 ccm. Die Fraktt. 1–2 wurden mit Benzol/Chloroform (1:1), 3–13 mit Chloroform und 14–25 mit Chloroform + 5% Methanol eluiert. Die Fraktt. 6–9 ( $R_F$  0.64 bei DC mit Chloroform + 20% Methanol) lieferten 0.15 g (59%) Sirup;  $[\alpha]_D^{19}$ : +29.8° (Wasser,  $c = 5.02$ ), keine Mutarotation [Lit.<sup>17</sup>]: Sirup,  $[\alpha]_D$ : +22°, +26° in Wasser], nach IR-Spektrum (Film) und DC mit authent. **2.3.4-Tri-O-methyl-L-rhamnose** identisch.

**Methyl-2.3.4-tri-O-methyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosid:** Nach 4stdg. Erhitzen in 5proz. methanol. Salzsäure unter Rückfluß und Versetzen mit überschüssiger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Eis wurde in Äther aufgenommen. Sirup,  $[\alpha]_D^{20}$ : -10.6° (Wasser,  $c = 0.62$ ) [Lit.<sup>17</sup>]: Sirup,  $[\alpha]_D$ : -15.1° in Wasser].

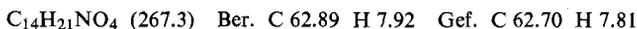
#### 2.4-Di-O-methyl-6-desoxy- $\alpha$ -D-glucose

a) Die Rückstände der Fraktt. 14–16 ( $R_F$  0.52) der Chromatographie der Methylzucker aus *Heptamethylpaniculonin A* (2) lieferten nach Kristallisation aus Äther/n-Hexan 0.28 g (63%) Nadelchen vom Schmp. 110–112° und  $[\alpha]_D^{20}$ : +66.6° (Wasser,  $c = 0.72$ )  $\rightarrow$  +58.3° (24 Stdn.). Zur Analyse wurde bei 50° getrocknet.



b) Die Rückstände der Fraktt. 16–21 ( $R_F$  0.50) bei der Chromatographie der Methylzucker aus *Heptamethylpaniculonin B* (6) ergaben aus Äther/n-Hexan 0.15 g (66%) Nadelchen vom Schmp. 108–112° und  $[\alpha]_D^{20}$ : +72.6° (Wasser,  $c = 0.83$ )  $\rightarrow$  +63.7° (45 Stdn.), nach Misch-Schmp., DC und IR-Spektrum (in Nujol) mit dem nach a) gewonnenen Präparat identisch.

**N-[2.4-Di-O-methyl-6-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-anilin:** Die Lösung von 85 mg **2.4-Di-O-methyl-6-desoxy-D-glucose**, 60 mg *Anilin* und 2 mg Ammoniumchlorid in 2 ccm absol. Methanol wurde 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Gegen Ende dieser Zeit schieden sich Nadeln ab: 75 mg (64%) vom Schmp. 199–202° und  $[\alpha]_D^{20}$ : -84.3° (Äthanol/Dioxan (1:1)<sup>26</sup>,  $c = 0.94$ )  $\rightarrow$  +6.4° (3 Tage, nach Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure).



**Methyl-2.4-di-O-methyl-3-O-trideuteromethyl-6-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid:** Die Lösung von 100 mg **2.4-Di-O-methyl-6-desoxy-D-glucose** in 5 ccm 5proz. absol. methanol. Salzsäure wurde 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung goß man auf Eis und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und extrahierte den Zucker mit Äther. Nach Trocknen des Extrakts über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abdestillieren des Äthers gab man zum Rückstand in 3 ccm Dimethylformamid 1.0 ccm *Trideutero-*

<sup>26</sup>) In Äthanol schwer löslich.

*methyljodid* (98.4proz.) und 1.0 g *Silberoxid* zu und schüttelte 30 Stdn. Nach üblicher Aufarbeitung (vgl. Darstellung der Methylglykoside), wobei man das Chloroform bei einer Badtemp. von maximal 20° abdestillierte, wurde der Rückstand zur Entfernung noch vorhandenen Dimethylformamids in Petroläther gelöst und 6mal mit Wasser ausgeschüttelt. Man erhielt 16 mg (14%) Nadelbüschel vom Schmp. 45–51° und  $[\alpha]_D^{20}$ : +81.0° (Wasser,  $c = 0.59$ ). Elektronenstoß-Massenspektrum: vgl. Abbild. Zur Analyse wurde nicht getrocknet.

$C_{10}H_{17}D_3O_5$  (223.3) Ber. C 53.79 Gef. C 53.37

*2.3.4-Tri-O-methyl-6-desoxy-D-glucose*: 112 mg *2.4-Di-O-methyl-6-desoxy-D-glucose* wurden, wie voranstehend beschrieben, mit *Methyljodid* in 106 mg öliges Methyl-2.3.4-tri-*O*-methyl-6-desoxy-D-glucopyranosid übergeführt, wobei die verlustreiche Reinigung durch Ausschüteln der petroläther. Lösung mit Wasser unterblieb. Die Lösung des Glykosids in 2 ccm 2*n* HCl wurde 4 Stdn. bei 90–95° gehalten, nach Abkühlen mit einem Überschuß von NaHCO<sub>3</sub> versetzt und mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers verblieben 60 mg (50%), sirupös,  $[\alpha]_D^{20}$ : +49.2° (Wasser,  $c = 1.20$ ), keine Mutarotation; das IR-Spektrum (Film) ist deutlich von dem der *2.3.4-Tri-O-methyl-L-rhamnose* verschieden.

[41/68]