

Rudolf Tschesche, Klaus Struckmeyer und Günter Wulff

Über Glykoside mit lacton-bildendem Aglykon, IV¹⁾

Über Mevalosid, das Glucosid des (–)(*R*)-Mevalonsäurelactons aus den Blättern der Mispel und eine einfache Gewinnung von (–)(*R*)-Mevalonsäurelacton

Aus dem Institut für Organische und Biochemie der Universität Bonn

(Eingegangen am 20. Juli 1971)

Aus frischen Blättern der Mispel (*Mespilus germanica* L.) wurde Mevalosid (**3**), das Glucosid des (–)(*R*)-Mevalonsäurelactons (**1**) in 1.75% Ausbeute isoliert. Als Struktur für **3** konnte (3*R*)-3-Methyl-3-[β-D-glucopyranosyloxy]-pentanolid-(5.1) gesichert werden. Die saure und alkalische Hydrolyse ergab unter Wasserabspaltung nur 3-Methyl-penten-(2)-olid-(5.1). Geeignete enzymatische Hydrolyse dagegen lieferte Lacton **1**. Es läßt sich so (–)(*R*)-Mevalonsäurelacton in einfacher Weise aus den Blättern zu 0.63% gewinnen.

On Glycosides with Lactone-forming Aglycones, IV¹⁾

On Mevaloside, the Glucoside of (–)(*R*)-Mevalonic Acid Lactone from the Leaves of the Medlar and a Simple Preparation of (–)(*R*)-Mevalonic Acid Lactone

From fresh leaves of the medlar (*Mespilus germanica* L.) mevaloside (**3**), the glucoside of (–)(*R*)-mevalonic acid lactone (**1**) was isolated in a yield of 1.75%. The structure could be secured as (3*R*)-3-methyl-3-(β-D-glucopyranosyloxy)pentan-5-olide. Acid and alkaline hydrolysis delivered 3-methyl-2-penten-5-olide (**2**) under loss of water. Suitable enzymatic hydrolysis yielded lactone **1**. In this manner it is possible to gain (–)(*R*)-mevalonic acid lactone from the leaves in a simple way in a yield of 0.63%.

Mevalonsäurelacton (**1**), das eine entscheidende Rolle in der Biosynthese der Terpene, Steroide und vieler anderer Naturstoffe²⁾ spielt, wurde erstmals 1956 von Wright et al.³⁾ isoliert. Nach Eberle und Arigoni⁴⁾, die die absolute Konfiguration der beiden Enantiomeren bestimmten, ist das (–)(*R*)-Mevalonsäurelacton (**1**) die biologisch aktive Form.

1963 untersuchte Stanimirović⁵⁾ die Blätter der Mispel (*Mespilus germanica* L.). Dieser zur Familie der Rosaceen gehörende Strauch (Kulturform ein bis 6 m hoher

¹⁾ III. Mittel.: R. Tschesche, H. J. Hoppe, G. Snatzke, G. Wulff und H.-W. Fehlhaber, Chem. Ber. **104**, 1420 (1971).

²⁾ G. E. Wolstenholme und M. O'Connor, CIBA Foundation Symposium on the Biosynthesis of Terpenes and Steroles, I. & A. Churchill Ltd., London 1962.

³⁾ L. D. Wright und E. L. Cresson, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5273 (1956).

⁴⁾ M. Eberle und D. Arigoni, Helv. chim. Acta **43**, 1508 (1960).

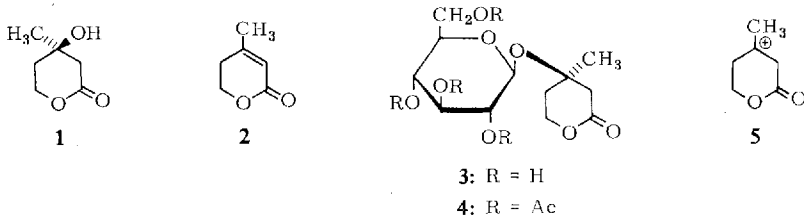
⁵⁾ S. G. Stanimirović und D. L. Stanimirović, Glasnik chem. Drštva Boegrad **28**, Nr. 3–4, 167 (1963), C. A. **62**, 8117a (1965).

Baum) kommt hauptsächlich in Süd- und Südosteuropa sowie in Vorderasien vor. Die Kulturpflanze wird zur Gewinnung der Früchte auch in der gemäßigten Zone Europas angepflanzt⁶⁾.

Stanimirović^{5,7)} isolierte u. a. eine kristalline Substanz (Schmp. 140–141°; $[\alpha]_D^{20}$: –46°), die bei der sauren und enzymatischen Hydrolyse mit Emulsin und einem Enzym, das er aus den Mispelblättern isolierte, neben Glucose ein ungesättigtes Lacton ergab. Aus IR- und UV-Messungen und analytischen Daten dieser Verbindungen folgerte er, daß es sich um das β -Glucosid des Mevalonsäurelactons handeln müsse. Über die Konformation des Lactonringes sowie die absolute Konfiguration an C-3 des Aglykons konnte er keine Aussage machen.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über Glykoside mit lactonbildendem Aglykon nahmen wir die Untersuchung des Glucosids auf, um weitere Informationen über die Struktur und die antibiotische Wirksamkeit zu erhalten.

Als Ausgangsmaterial dienten frisch gepflückte Blätter des Mispelbaumes (Kulturform), die mit Aceton extrahiert wurden. Durch die Verwendung von Aceton blieben Zucker und andere hydrophile Pflanzeninhaltsstoffe weitgehend ungelöst. Nach Abtrennung der wasserunlöslichen Anteile des Acetonextraktes erhielt man einen Sirup, der laut Dünnschichtchromatogramm neben Farbstoffen und geringen Mengen Glucose nur noch das Lactonglucosid **3** enthielt. Zur Isolierung wurde der erhaltene Sirup an Kieselgel mit Aceton als mobiler Phase chromatographiert. Aus 100 g frisch gepflückten Blättern gewann man so 1.9 g Glucosid **3** als kristallines Monohydrat (Schmp. 141°, $[\alpha]_D^{20}$: –44°). Entsprechend den Angaben von *Stanimirović*⁵⁾ ist diese Verbindung mit seinem Mevalonsäureglucosid identisch. Wir haben sie *Mevalosid* genannt.



Durch Acetylierung von **3** wurden das Tetraacetat **4**, durch saure und alkalische Hydrolyse das ungesättigte Lacton **2** erhalten.

Die enzymatische Hydrolyse des Glucosids **3** mit Emulsin lieferte das ungesättigte Lacton **2** neben Spuren von Mevalolacton **1**. Dagegen ergab die Verwendung eines Enzymgemisches aus *Aspergillus wentii*⁸⁾ ausschließlich Mevalolacton **1** neben Glucose, wie die dünn-schichtchromatographische Kontrolle zeigte. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu dem Befund von *Stanimirović*⁷⁾, daß bei der enzymatischen Spaltung spontan eine Dehydratisierung von **1** zu **2** stattfände.

⁶⁾ *Hegi*, Illustrierte Flora von Mitteleuropa, Bd. IV/2, S. 739, I. F. Lehmann Verlag, München 1906.

⁷⁾ *D. L. Stanimirović* und *S. G. Stanimirović*, Glasnik chem. Držstva Beograd **28**, Nr. 3–4, 173 (1963), C. A. **62**, 8117a (1965).

⁸⁾ *G. Legler*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **348**, 1359 (1967).

Zur Isolierung des Mevalolactons **1** wurde die Lösung nach der enzymatischen Hydrolyse mit Methylenchlorid extrahiert (Perforator), wobei **1** sich gering zu gelben polarerer Substanzen zersetzte, die an Kieselgel abgetrennt werden konnten. **1** fiel in über 85proz. Ausbeute (bez. auf das Glucosid **3**) als farblose, hochviskose Flüssigkeit an. Das IR-Spektrum entsprach dem in der Literatur⁹⁾ angegebenen, das NMR-Spektrum (s. Tab.) und die C,H-Analyse stehen mit der Struktur als Mevalolacton in guter Übereinstimmung. Entsprechend dem Drehwert von $[\alpha]_D^{20}$: -22.4° handelt es sich um das (–)(*R*)-Mevalolacton (Lit.¹⁰⁾: $[\alpha]_D^{20}$: -23°); es liegt also der biologische Antipode vor. Die beschriebene Methode eignet sich gut zur einfachen Gewinnung des (–)(*R*)-Mevalolactons (**1**), da Mevalosid **3** in relativ hohen Konzentrationen (1.75%, bez. auf Frischgewicht) in den Mispelblättern vorkommt, die Isolierung von **3** verhältnismäßig einfach ist und die enzymatische Hydrolyse des Glucosids das Lacton sehr rein in hoher Ausbeute liefert. Die Synthese des racemischen Mevalonsäurelactons ist recht umständlich¹¹⁾ und das (–)(*R*)-Mevalonsäurelacton (**1**) kann daraus nur durch eine chemische Racemattrennung gewonnen werden¹²⁾. Partialsynthetisch ist **1** auch aus (+)-Linalool zugänglich¹⁰⁾.

Damit ist geklärt, daß das Chiralitätszentrum des Aglykons des Mevalosids *R*-Konfiguration besitzt, denn unter den milden Bedingungen der enzymatischen Hydrolyse ist ein Konfigurationswechsel an C-3 auszuschließen. Die weitere Struktur- und Konformationsermittlung des Mevalosids (**3**) erfolgte mit physikalischen Methoden.

Die Tab. zeigt die NMR-Spektren (bei 60 MHz) des Glucosids **3**, des Acetats **4** und der Lactone **1** und **2**. Die Spektren der Lactone stimmen mit den Strukturen **1** und **2** überein. Aus der Tatsache, daß auch in **3** und **4** eine analoge Feinstruktur des Spektrums wie in **1** auftritt, kann gefolgert werden, daß Mevalonsäurelacton und nicht eine geöffnete Dihydroxysäure als Aglykon vorliegt. Das Acetat **4** enthält vier Acetylgruppen und laut IR-Spektrum keine freie OH-Gruppe. Sein Massenspektrum zeigt die für tetraacetylierte Glucoside typischen Peaks bei *m/e* 331, 243, 242, 200, 168, 157, 145, 141, 115, 109, 103 und 98^{13,14)}. Das (M+1)-Ion (*m/e* 461) verursacht den Peak höchster Masse, während der Base peak (*m/e* 113) dem Carbonium-Ion **5** entspricht. Das Auftreten des (M+1)-Ions (*m/e* 461) kann als weiterer Beweis für ein zum Lacton geschlossenes Aglykon im Mevalosid gewertet werden. Auch beim Mevalosid (**3**) selbst konnte durch Massenspektroskopie mit Feldionisation das entsprechende (M+1)-Ion (*m/e* 293) erhalten werden. Die *D*-Glucose muß also an die 3-OH-Gruppe des (–)(*R*)-Mevalonsäurelactons β -glykosidisch gebunden sein. Das im NMR-Spektrum von **3** bei τ 5.13 beobachtete Dublett von 1'-H der Glucose mit der Kopplungskonstanten $J_{1',2'} = 7.0$ Hz ist bei einem β -Glucosid¹⁵⁾ mit *trans*-diaxialen C-1'- und C-2'-Protonen zu erwarten und bestätigt das Ergebnis der enzymatischen Spaltung. Die

9) D. E. Wolf und C. H. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4499 (1956).

10) R. H. Cornforth, J. W. Cornforth und G. Popjak, Tetrahedron [London] **18**, 1351 (1962).

11) 11a) C. H. Hoffmann und A. F. Wagner, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2316 (1957); 11b) O. Isler und R. Rüegg, Helv. chim. Acta **40**, 2369 (1957); 11c) S. Tamuro und M. Takai, Bull. agric. chem. Soc. Japan **21**, 260 (1957), C. A. **52**, 254 (1958); 11d) Sankyo Co. Ltd. (Erf. M. Matsui, G. Tamura und K. Sakaguchi), Japan. Pat. 3876 (18. April 1960); C. A. **55**, 1452i (1961).

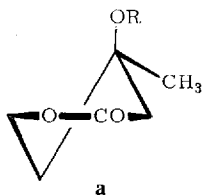
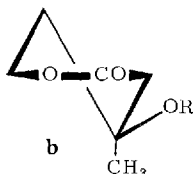
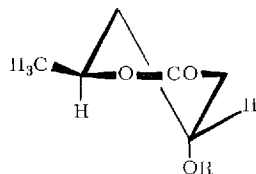
12) C. H. Shunk und B. O. Linn, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3294 (1957).

13) K. Heyns, H. F. Grützmacher, H. Scharmann und D. Müller, Fortschr. chem. Forsch. **5**, 448 (1966).

14) K. Biemann, D. de Jongh und H. Schnoes, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1763 (1963).

15) J. H. Van der Veen, J. org. Chemistry **28**, 564 (1963).

auftretende Fernkopplung im Aglykonteil zwischen dem α -C-H_{eq} und dem γ -C-H_{eq} von ${}^4J_{\alpha\text{eq},\gamma\text{eq}} = 1.7$ Hz ist nur bei angenäherter Halbsesselkonformation des Aglykons möglich¹⁶⁾, in der die äquatorialen C-2- und C-4-Protonen koplanar in Form eines W angeordnet sind. Unter Berücksichtigung der bereits bekannten *R*-Konfiguration an C-3 könnte das Glucosid in den beiden abgebildeten Konformationen **a** oder **b** vorliegen.

**a****b****6**: R = β -D-Glucopyranosyl-R = β -D-Glucopyranosyl-Tab. Protonenresonanzen von **1**–**4** (τ -Werte, *J* in Hz) *)

	1	2	3	4
CH ₃	8.65 (s)	7.99 (br. s)	8.60 (s)	8.65 (s)
α -H	H _A = 7.35 H _B = 7.51 J _{A,B} = 17 ${}^4J_{A,\gamma} = 0.5$ ${}^4J_{B,\gamma} = 0.5$	4.23 (m, l)	H _A = 6.90 H _B = 7.43 J _{A,B} = 17 ${}^4J_{A,\gamma} = 1.7$ **)	H _A = 7.12 H _B = 7.51 J _{A,B} = 17 ${}^4J_{A,\gamma} = 1.5$
γ -H	8.10 (m, 2)	7.61 (t, 2) J _{γ,δ} = 6.5	8.05 (m, 2)	ca. 8.10 (m, 2)
δ -H	ca. 6.07 (m, 2)	5.62 (t, 2) J _{γ,δ} = 6.5	ca. 5.80 (m, 2)	ca. 5.7 (m, 2)
OH	6.83 (s, 1)	—	4.15 (br. s, 6)	—
1'-H	—	—	5.13 (d)	5.33 (d)
CH ₃ CO	—	—	J _{1',2'} = 7.0	J _{1',2'} = 7.5 7.92, 7.98, 8.02 (3s; 3 : 6 : 3)

*) TMS als interner Standard, $\tau = 10$ (Meßtemp. 35°); 60 MHz; **3** wurde in Pyridin-d₅, alle anderen in CDCl₃ gemessen. Die Kopplungskonstanten von **3** wurden bei 90 MHz bestimmt.

**) In Acetonitril, dem Lösungsmittel des CD-Spektrums, trat die gleiche Fernkopplung ${}^4J_{A,\gamma} = 1.7$ Hz auf.

Das CD-Spektrum des Glucosids **3**, gemessen in Acetonitril, zeigt ein Maximum bei 223.5 m μ ($\Delta\epsilon = -1.02$).

Nach den Regeln von Wolf¹⁷⁾ sowie Legrand und Bucourt¹⁸⁾ läßt der negative Cotton-Effekt nur die Konformation **a** zu, die Glucose ist demnach axial an C-3 des Mevalonsäurelactons gebunden. Die Verhältnisse entsprechen also denen des zu **3** isomeren Parasorbosids **6**¹⁾.

Durch Vergleich der Molrotationen von **1**, **3** und Methyl- β -D-glucopyranosid ergibt sich nach Klyne¹⁹⁾, daß bei β -glykosidischer Verknüpfung im Mevalosid (**3**) die Glucose in der *D*-Form vorliegt. Mevalosid ist daher das (3*R*)-3-Methyl-3-[β -D-glucopyranosyloxy]-pentalolid-(5.1).

2 und **3** wurden im Reihenverdünnungstest gegen *Bacillus subtilis* untersucht und zeigten bis 2000 γ /ml keine Wachstumshemmung.

¹⁶⁾ F. I. Carrol und I. T. Blackwell, Tetrahedron [London] **48**, 4173 (1970).

¹⁷⁾ H. Wolf, Tetrahedron [London] **42**, 5151 (1966).

¹⁸⁾ M. Legrand und R. Bucourt, Bull. Soc. chim. France **1952**, 874.

¹⁹⁾ W. Klyne, Biochem. J. **47**, XLI (1950).

Herrn Prof. *F. Schönbeck*, Institut für Pflanzenkrankheiten der Universität Bonn, danken wir für die mikrobiologischen Untersuchungen, Herrn Prof. *G. Legler* für die Überlassung der Enzympräparate, Herrn Prof. *G. Snatzke* für die Aufnahme und Interpretation der CD-Spektren, Herrn Dr. *H.-W. Fehlhaber* für die Anfertigung und Interpretation der Elektronenstoß-Massenspektren und Herrn Prof. *H. D. Beckey* für die Möglichkeit zur Anfertigung des Feldionen-Massenspektrums. Dem *Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen* sind wir für die finanzielle Unterstützung dankbar. Für die zur Verfügung gestellten Spektrometer danken wir der *Stiftung Volkswagenwerk* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden nach *Koffler* in der Anordnung nach *Weygand* (Mikroskopheiztisch) bestimmt. Die IR-Spektren sind mit dem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 221, die NMR-Spektren mit den Geräten Varian A 60 bzw. Spektrospin (90 MHz), die Massenspektren mit dem CH4 der Atlas-MAT (teilweise mit Feldionisation) und die CD-Spektren mit dem Dichrograph II von Roussel-Jouan, Paris, gemessen worden; zur Bestimmung der optischen Drehwerte wurde das Polarimeter 141 von Perkin-Elmer verwendet.

Die C,H-Analysen und Mol.-Gew.-Bestimmungen führte das Laboratorium der Fa. Dr. *F. Pascher*, Bonn, durch. Zur Säulenchromatographie (SC) diente ungesiebtes Kieselgel der Fa. *Gebr. Hermann*, Köln.

Die Dünnschichtchromatographie (DC) wurde in der bei *Tschesche, Freytag* und *Snatzke*²⁰⁾ beschriebenen Form ausgeführt (Kieselgel G zur DC von Merck). Nach dem Trocknen sprühte man mit Schwefelsäure (30proz.) an und erreichte nach ca. 5 Min. bei 150° eine Anfärbung der Substanzen. Als Laufmittel dienten: a) CHCl₃/CH₃OH/H₂O (65 : 35 : 10) (abgetrennte untere Phase nachträglich mit 10% CH₃OH versetzt) für das Glucosid und Glucose, b) CHCl₃/CH₃OH/H₂O (65 : 25 : 10) für das Glucosid und die Aglykone, c) CHCl₃/Aceton (1 : 1) für Aglykone und d) Benzol/Aceton (3 : 1) für das Acetat.

Isolierung von Mevalosid [(3R)-3-Methyl-3-[(β-D-glucopyranosyloxy]-pentanolid-(5.1)], 3]: 108.5 g im September frisch gepflückte Blätter eines 5 m hohen Mispelbaumes (Kulturform) wurden mit 3 l Aceton unter Benutzung eines Ultra-Turrax extrahiert. Der nach Filtrieren verbleibende Rückstand wurde nochmals mit 1 l Aceton behandelt. Die vereinigten i. Vak. bei 35° eingedampften Acetonphasen wurden mit 0.5 l Wasser aufgenommen. Nach Filtrieren und zweimaligem Ausschütteln mit je 200 ccm Chloroform wurde die wäßr. Phase bei 40° i. Vak. eingeeengt (7.9 g eines rotbraunen Sirups). Dieser wurde nach Aufziehen auf 15 g Kieselgel an 900 g Kieselgel mit Aceton als Laufmittel chromatographiert. Man erhielt 2.5 g gelbliches, amorphes Rohglucosid. Nach erneuter Säulenchromatographie an 300 g Kieselgel wurden 1.9 g (Ausb. 1.75%) erhalten, Schmp. 141° (nach Umwandlung bei 74°, farblose Prismen aus wäßr. Aceton); $[\alpha]_D^{20}$: -44° ($c = 1.0$, Wasser).

IR (KBr): 1705/cm (C=O). — NMR: vgl. Tab.

CD: 223.5 nm, $\Delta\epsilon = -1.02$ (Acetonitril).

C₁₂H₂₀O₈ · H₂O (310.3) Ber. C 46.45 H 7.15 Gef. C 46.26 H 7.14

Gewichtsverlust nach Trocknen (80° i. Vak.) 5.70% (Ber. 5.9% für 1 Mol H₂O).

C₁₂H₂₀O₈ (292.3) Ber. C 49.31 H 6.90

Gef. C 49.39 H 7.01

Mol.-Gew. 292 (durch Massenspektroskopie mit Feldionisation)

²⁰⁾ *R. Tschesche, W. Freytag* und *G. Snatzke*, Chem. Ber. **92**, 3053 (1959).

Isolierung von (-)(R)-Mevalonsäurelacton (1): 502.5 mg *Mevalosid* (Monohydrat) (**3**) und 174.1 mg *Enzymgemisch aus Aspergillus wentii* (E.L. 27-67, Röhm & Haas) wurden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 0.1*n* HCl auf pH 4 gebracht. Nach Zugabe von 5 Tropfen Toluol ließ man 75 Stdn. bei 35° stehen, wonach die Spaltung vollständig war, wie eine dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigte. Die wäbr. Hydrolyselösung wurde 70 Stdn. mit CH₂Cl₂ kontinuierlich extrahiert (Perforator) und anschließend die organische Phase bei 35° i. Vak. zur Trockne eingedampft. Nach Säulenchromatographie an 20 g Kieselgel mit Methylchlorid/Aceton (10:1) und Trocknen über Phosphorpentoxid erhielt man 182.5 mg **1** (86.6%) als farbloses Öl, das bei 2 Torr und 140° Badtemp. destilliert wurde. $[\alpha]_D^{20}$: -22.4° (*c* = 2.67, Äthanol).

IR (CHCl₃): 3580 und 3430 (OH), 1725/cm (C=O). — NMR: vgl. Tab.

C₆H₁₀O₃ (130.1) Ber. C 55.37 H 7.75

Gef. C 55.30 H 7.87 Mol.-Gew. 130 (massenspektroskop.)

Saure Hydrolyse von Mevalosid (3) zum 3-Methyl-penten-(2)-olid-(5.1) (2): 735 mg **3** wurden in 50 ccm 2*n* HCl bei 100° über Nacht erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit CH₂Cl₂ kontinuierlich extrahiert, die organische Phase bei 35° i. Vak. eingedampft und der Rückstand an 25 g Kieselgel mit Benzol/Aceton (10:1) chromatographiert. Man erhielt 203.6 mg **2** als blaßgelbes Öl (Ausb. 76.5%).

IR (CHCl₃): 1715/cm (C=O), keine OH-Banden.

UV (CH₃OH): 214 nm (ϵ = 9380) (gemessen mit dem Gerät Cary 14).

NMR: vgl. Tab.

C₆H₈O₂ (112.1) Ber. C 64.27 H 7.19

Gef. C 64.01 H 7.32 Mol.-Gew. 112 (massenspektroskop.)

Alkalische Hydrolyse von Mevalosid (3): 48.6 mg wurden in 5 ccm *n* NaOH 30 Min. bei 40° stehengelassen. Nach dem Ansäuern mit 2*n* HCl konnten *Glucose* und das *Lacton 2* als Spaltprodukte dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden.

Enzymatische Hydrolyse von 3 mit Emulsin: 500 mg **3** und 250 mg *Emulsin* wurden in 50 ccm Phosphatpuffer pH 6 (nach *Sörensen*) gelöst. Die Lösung wurde mit 3 Tropfen Toluol versetzt und bei 35° stehengelassen. Der Verlauf der Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch mit den Systemen a und c verfolgt und war nach 168 Stdn. vollständig. Als Spaltprodukte wurden *Glucose*, **2** und Spuren **1** durch Vergleich festgestellt. *Glucose* (R_F 0.37), **3** (R_F 0.61) im System a. **1** (R_F 0.43), **2** (R_F 0.67) im System c.

(3R)-3-Methyl-3-[2.3.4.6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyloxy]-pentanolid-(5.1) (4): 93.3 mg **3** wurden in *Pyridin* mit *Acetanhydrid* acetyliert. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 96.3 mg **4** erhalten. Schmp. 153° (dünne, farblose Nadeln aus Äther/Petroläther). $[\alpha]_D^{20}$: -26° (*c* = 1.0; Chloroform).

IR (CHCl₃): 1750—1720/cm (C=O), keine OH-Bande.

NMR: vgl. Tab.

C₂₀H₂₈O₁₂ (460.4) Ber. C 52.17 H 6.13 Gef. C 52.33 H 5.91

MS: *m/e* 461 (0.04%), 331 (1.18%), 243 (1.18%), 242 (7.45%), 200 (4.46%), 168 (0.69%), 157 (8.54%), 145 (2.78%), 141 (0.99%), 115 (11.9%), 113 (100%), 109 (3.77%), 103 (2.98%) und 98 (10.73%).