

119. Isoswerosid, ein neues Secoiridoidglycosid aus den Wurzeln des Zwergholunders *Sambucus ebulus* L. (Caprifoliaceae)

2. Mitteilung über die Inhaltsstoffe der Zwergholunderwurzel

von Gian-Andrea Gross und Otto Sticher*

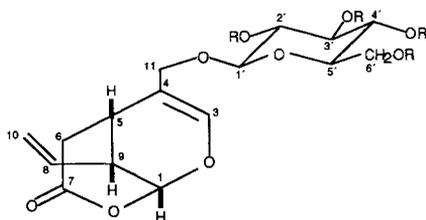
Pharmazeutisches Institut, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, CH-8092 Zürich

(4.VI.86)

Isosweroside, a New Secoiridoid Glycoside from the Roots of *Sambucus ebulus* L. (Caprifoliaceae)

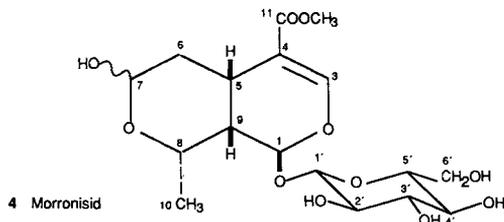
The paper describes the isolation and structure elucidation of isosweroside (6-(β -D-glucopyranosyloxy)-methyl-9-vinyl-2,8-dioxabicyclo[3.3.1]non-6-en-3-one), the first *Valeriana*-type secoiridoid glycoside from the roots of *Sambucus ebulus* L. along with the two known glycosides ebuloside and morroniside.

1. Einleitung. – Im Verlaufe der Untersuchung des methanolischen Frischpflanzenextraktes der Zwergholunderwurzeln [1] gelang die Isolierung des neuen Secoiridoidglycosides **1**, für welches wir den Namen Isoswerosid vorschlagen. Verbindung **1** ist ein Konstitutionsisomeres von Swerosid (**3**) und zeigt ebenso wie Ebulosid, das wir bereits früher aus der Handelsdroge isoliert haben [2], ein typisches Merkmal der Valerianaceen-Iridotide [3], nämlich Glucose-Substitution an C(11) des Aglycons. Es ist damit das erste Secoiridoidglycosid von diesem Strukturtyp. Derselbe Extrakt enthielt im weiteren Ebulosid [2], Morronisid (**4**) und weitere Substanzen, über welche wir noch berichten werden.



1 Isoswerosid R = H
2 Isoswerosidtetraacetat R = COCH₃

3 Swerosid

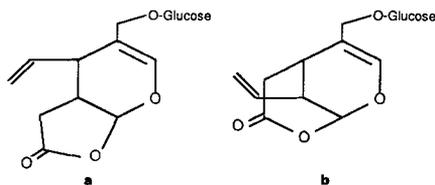


4 Morronisid

2. Ergebnisse und Diskussion. – Isoswerosid (**1**), $C_{16}H_{22}O_9$, MG. = 358 (abgeleitet aus FAB-MS, $[M + H]^+ = 359$) wurde als amorphes Lyophilisat erhalten ($[\alpha]_D^{20} = +52,8^\circ$). Das UV-Spektrum von **1** wies ein Absorptionsmaximum bei 204 nm auf, was auf eine unkonjugierte Enolether-Doppelbindung deutete. Aus den zwei IR-Absorptionsbanden im Doppelbindungsbereich [4] bei 1670 cm^{-1} (C=C–O) bzw. 1640 cm^{-1} (C=C) wurde eine secoiridoidartige Grundstruktur mit terminaler Vinyl-Gruppe vermutet. Im weiteren waren Banden bei 3400 cm^{-1} (OH) sowie 1740 cm^{-1} (C=O) vorhanden. Letztere konnte nicht von einer Keton-CO-Funktion analog Ebulosid [2] ($\nu(\text{C=O}) = 1740\text{ cm}^{-1}$) herrühren, da das UV-Spektrum von **1** um 280 nm keine Absorption aufwies, hingegen erschien ihre Lage gut mit einer Ester- oder Lacton-Gruppierung vereinbar zu sein [4].

Mit Ac_2O /Pyridin liess sich **1** in das Tetraacetyl-Derivat **2**, $C_{24}H_{30}O_{13}$, Schmp. 165° , MG. = 526 (EI-MS), $[\alpha]_D^{20} = +36,3^\circ$, überführen. Mittels β -Glucosidase war **1** leicht spaltbar und lieferte Glucose (DC-Nachweis) sowie ein im Gegensatz zu Swerosid [5] stabiles öliges Aglycon, $[\alpha]_D^{20} = +117^\circ$). Dies war ein Hinweis dafür, dass die Glucose nicht über C(1) mit dem Aglycon verknüpft sein konnte.

^{13}C -NMR-Spektrum (vgl. Tab. 1). Das breitbandenkoppelte Spektrum enthielt 16 ^{13}C -Signale. Die Korrelation der Signallagen mit denjenigen von Ebulosid und Swerosid erlaubte die Identifikation der Zuckersignale. Dabei wurde die Lage des C(1')-Signals bei 103 ppm wie bereits bei Ebulosid festgestellt [2] als charakteristisch für die Substitution der Glucose am Aglycon über eine CH_2OH -Gruppe ($\text{CH}_2(11)$) angenommen. Die Signale von C(1), C(3), C(4) und C(5) des Dihydropyran-Ringes sowie $\text{CH}_2(11)$ waren sehr gut mit den entsprechenden von Ebulosid übereinstimmend. Ein Triplett bei 119,65 ppm sowie ein zweites Dublett im Verschiebungsbereich der olefinischen C-Atome bewiesen die vermutete terminale Vinyl-Gruppe. Es blieben 3 Signale, ein Singulett bei 171 ppm (Ester- oder Lacton-CO-C-Atom), ein Triplett bei 32,96 ppm und ein Dublett bei 38,9 ppm (beide C-Atome nicht O-benachbart) zu erklären: mit diesen Einschränkungen liessen sich lediglich 2 Strukturen (**a** und **b**) bilden, wovon **a** aufgrund der Lage der CO-Bande im IR (γ -Butyrolacton: $\nu(\text{C=O}) \sim 1770\text{ cm}^{-1}$ [4]) ausgeschlossen war. Das Spektrum der vermuteten Struktur **b** wurde mittels des INKA- ^{13}C NMR-Datenbanksystems [7] abgeschätzt (vgl. Tab. 1). Bis auf die Lage des Signals von C(5) ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung von gemessenen und geschätzten Werten.



^1H -NMR-Spektrum (vgl. Tab. 2). H–C(3), $\text{CH}_2(11)$ wie auch die H der Vinyl-Gruppe $\text{CH}_2(10)$ und H–C(8) absorbierten an der üblichen Resonanzlage [1] und waren mit der aufgrund der ^{13}C -NMR-Daten postulierten Konstitution **1** bzw. **2** vereinbar. Auffallend war das Auftreten der Kopplung $^4J(1,5)$, welche sich mit einer *W*-Anordnung der Kopplungswege gemäss Figur rationalisieren liess.

¹⁾ Die Differenz der $[M]_D$ -Werte von **1** und seinem Aglycon steht mit -40° in vernünftiger Übereinstimmung mit der $[M]_D$ von Methyl- β -D-glucosid (-40°) [6].

Tab. 1. ¹³C-NMR-Daten^{a)}

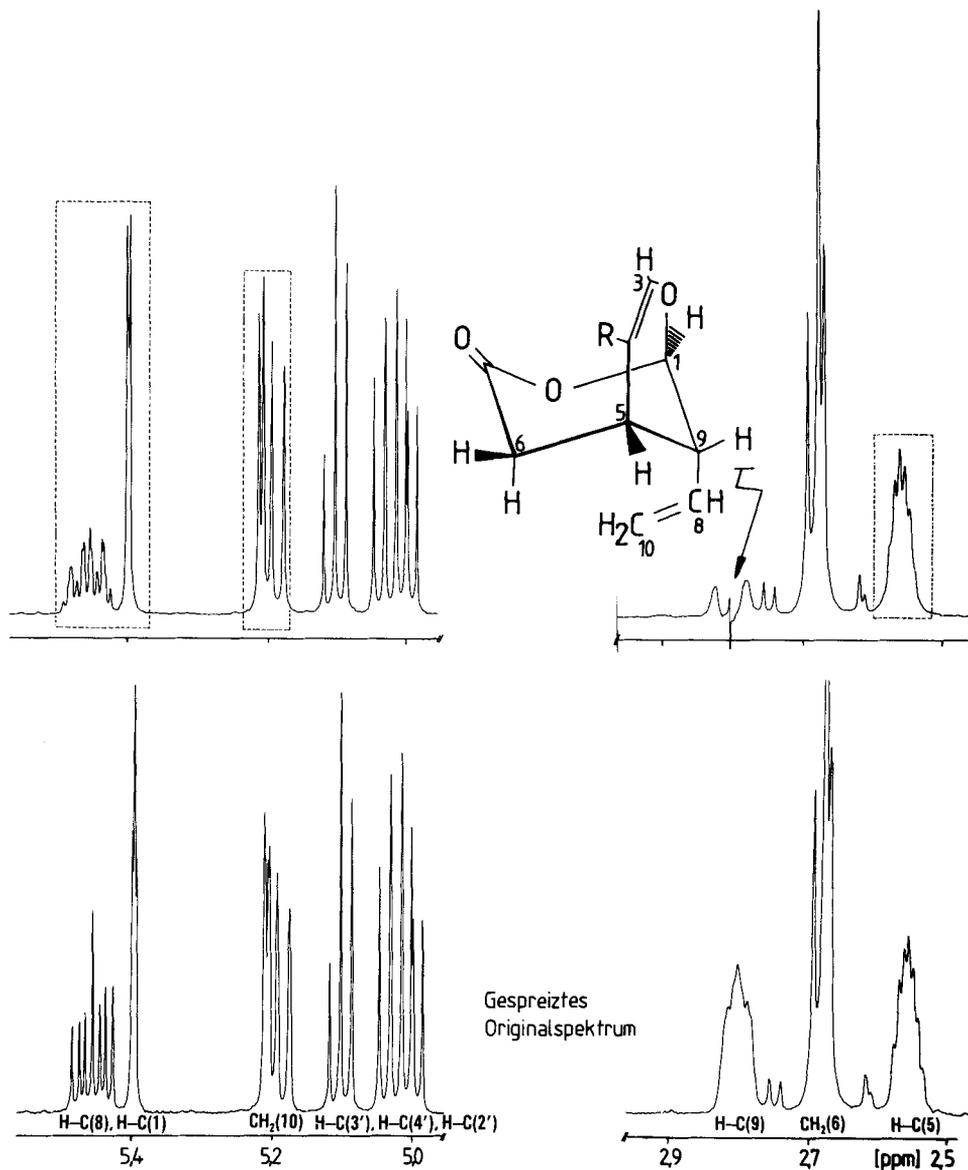
C-Atom	I ^{b)}	I ^{c)}	3 [14]	δ-Valerolacton ^{d)} [15]	4 (α-Form) ^{b)}	4 (β-Form) ^{b)}
C(1)	98,45 (d)	94,7 ± 5,6	97,86 (d)		97,15 (d)	95,76 (d)
C(3)	139,31 (d)	140,6 ± 1,1	153,90 (d)		154,58 (d)	154,58 (d)
C(4)	117,43 (s)	116,0 ± 1,2	105,91 (s)		110,97 (s)	111,84 (s)
C(5)	29,35 (d)	40,8 ± 2,0	28,27 (d)			27,59 (d)
C(6)	32,96 (t)	34,0 ± 1,8	25,78 (t)	21,20 (t)	37,37 (t)	34,71 (t)
C(7)	171,44 (s)	171,8 ± 0,7	69,64 (t)	33,20 (t)	96,06 (d)	92,49 (d)
C(8)	134,29 (d)	132,7 ± 3,3	133,23 (d)	172,10 (s)	75,12 (d)	66,02 (d)
C(9)	38,94 (d)	43,28 ± 2,8	43,60 (d)	27,28 (s)	39,98 (d)	40,65 (d)
C(10)	119,65 (t)	120,6 ± 0,5	120,75 (t)		20,00 (q)	20,00 (q)
C(11)	69,77 (t)	69,2 ± 5,1	168,40 (s)		168,75 (s)	168,75 (s)
C(1')	103,60 (d)	99,7 ± 1,0	99,58 (d)		100,15 (d)	100,15 (d)
C(2')	75,12 (d)	72,1 ± 1,2	74,53 (d)		74,22 (d)	74,22 (d)
C(3')	77,99 (d)	75,1 ± 1,9	77,69 (d)		78,03 (d)	78,03 (d)
C(4')	71,70 (d)	70,4 ± 0,7	71,36 (d)		71,72 (d)	71,72 (d)
C(5')	78,11 (d)	75,8 ± 1,9	78,16 (d)		78,50 (d)	78,50 (d)
C(6')	62,9 (t)	61,8 ± 0,5	62,57 (t)		62,91 (t)	62,91 (t)

^{a)} Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu internem TMS. ^{b)} Aufgenommen bei 75,47 MHz in CD₃OD. ^{c)} Datenbankschätzung (INKA [7]). ^{d)} Numerierung zum besseren Vergleich analog Isoswerosid.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten^{a)}

Proton	I ^{b)}	2 ^{c)}	4 (α-Form) ^{b)}	4 (β-Form) ^{b)}
H-C(1)	5,86 (t, J = 1,6)	5,78 (t, J = 1,7)	5,82 (d, J = 9,8)	5,85 (d, J = 10,5)
H-C(3)	6,48 (s)	6,36 (s)	7,51 (br. s)	7,51 (br. s)
H-C(5)	2,7 (m)	2,55 (ABC, m)	2,81 (dt, J = 13, 4,4)	3,13 (dt, J = 13, 4,6)
H _{ax} -C(6)	2,7 (m)	2,7 (B von ABC, J _{AB} = -18, J _{BC} = 5)	1,18 (td, J = -13, 10)	1,5 (td, J = -13, 3,5)
H _{eq} -C(6)	2,7 (m)	2,66 (ABC, J _{AB} = -18, J _{AC} = 2)	2,01 (ddd, J = -13, 4,4, 2,3)	1,9 (br. dd, J = -13, 4,6)
H-C(7)	-	-	4,8 (dd, J = 10, 2,3)	5,23 (br. d, J = 3,5)
H-C(8)	6,0 (ddd, J = 17,3, 11, 6,1)	5,9 (ddd, J = 17,5, 11, 6,3)	3,94 (qd, J = 6,8, 2,3)	4,54 (qd, J = 7, 2,3)
H-C(9)	2,8 (m)	2,79 (m)	1,77 (ddd, J = 10, 4,4, 2,3)	1,82 (m)
CH ₃ (10)	-	-	1,40 (d, J = 7)	1,32 (d, J = 7)
H _{trans} -C(10)	5,4 (ddd, J = 17,3, 1,5, 1,1)	5,38 (dd, J = 17,5, 1,5)	-	-
H _{cis} -C(10)	5,39 (ddd, J = 11, 1,5, 1,1)	5,39 (dd, J = 11, 1,5)	-	-
CH ₂ (11)	4,13/4,32 (AB, J = -11,8)	4,04, 4,22 (AB, J = -11)	-	-
H-C(1)	4,27 (d, J = 7,7)	4,52 (d, J = 7,9)	-	-
H-C(2)	3,1-3,4 (m)	4,99 (dd, J = 7,9, 9,6)	4,78 (d, J = 7,8)	4,78 (d, J = 7,8)
H-C(3)	3,1-3,4 (m)	5,2 (t, J = 9,6)	3,2-3,5 (m)	3,2-3,5 (m)
H-C(4)	3,1-3,4 (m)	5,05 (t, J = 9,6)	3,2-3,5 (m)	3,2-3,5 (m)
H-C(5)	3,1-3,4 (m)	3,69 (ddd, J = 9,6, 2,8, 4,6)	3,2-3,5 (m)	3,2-3,5 (m)
CH ₂ (6')	3,88 (A von ABX, J = -11,7*)	4,18 (m)	3,87 (m)	3,87 (m)
CH ₂ OCO	3,65 (B von ABX, J = -11,7, 4)	1,99, 2,02, 2,05, 2,1(4s)	-	-

^{a)} Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu internem TMS. ^{b)} Aufgenommen in CD₃OD bei 300,13 MHz. ^{c)} Aufgenommen in CDCl₃ bei 300,13 MHz.



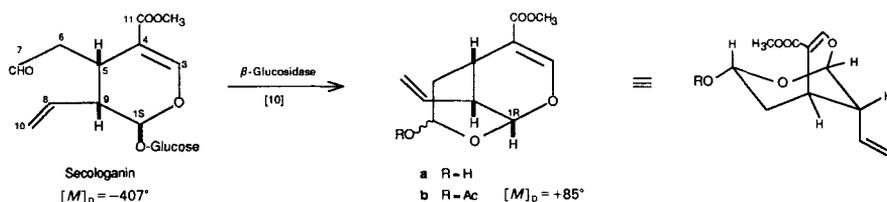
Figur. Zwei Ausschnitte aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300,13 MHz, CDCl_3) von **2**. Beachtenswert: Unten: H-C(1) zeigt Tripletstruktur; Oben: Entkopplung von H-C(9) 1) → Identifikation aufgrund der Beeinflussung von H an C(8), C(5), C(1) und C(10) markiert; 2) → H-C(1) vereinfacht zum Dublett (Kopplung $^4J(1,5)$). Die in Tab. 2 angegebenen Kopplungsparameter des ABCD-Teilspinkopplungssystems CH₂(6), H-C(5) und H-C(9) wurden durch Computerstimulation überprüft (DAVINS²), [13]). Im Bereich 4,9–5,1 ppm treten die Signale vom Glucose-Substituenten (H-C(2', 3', 4')) auf. R = CH₂-O-β-D-Glucose(ac)₄.

²) Das computersimulierte Spektrum ist in [1] abgebildet.

Die gleiche Beobachtung wurde bereits von *Brown* und *Chapple* [5] bei der spektroskopischen Untersuchung des Aglycons von 8,10-Dihydrosecologanin gemacht, das nach Hydrolyse spontan zu einem Tetrahydropyran-Derivat (*Schema*) zyklisiert. Die axiale Anordnung der Vinyl-Gruppe von **1** erscheint sowohl aufgrund der übereinstimmenden Kopplungskonstanten $^3J(1,9)$, $^3J(1,5)$ bzw. $^3J(6_{\text{eq}},5)$ (je 1,7 bzw. 2 Hz, d. h. eq-eq) wie auch aus der gegenüber den entsprechenden Protonen in δ -Valerolacton [8] etwa 0,6 ppm höherfeldgelegenen Resonanzlage von $\text{CH}_2(6)$ vernünftig (Anisotropie-Effekt der Vinyl-Doppelbindung).

Aufgrund dieser Daten halten wir die Konstitution von Isoswerosid für gesichert. Für die im Formelbild angegebene Konfiguration des Aglycons von **1** kann kein strenger Beweis gegeben werden. Hingegen spricht folgender Befund dafür: C(1) hat, wie aus dem Vergleich der $[M]_D$ -Werte von Secologanin und seinem Zyklisierungsprodukt hervorgeht einen stark positiven Beitrag: $[M]_D$ erhöht sich mit Konfigurationsumkehr (*S*) \rightarrow (*R*) von -407° [9] auf $+85^\circ$ [5] (Monoacetat des Aglycons (*Schema*, **b**)³). Für **1** wie auch sein Aglycon wird ebenso ein positiver $[M]_D$ -Wert beobachtet ($[M]_D = +189^\circ$ (**1**) bzw. $+229^\circ$ (Aglycon))⁴, der nur mit (*R*)-Konfiguration an C(1) erklärt werden kann. Demgegenüber zeigt Swerosid (**3**), welches (*1S*)-Konfiguration besitzt, einen stark negativen Drehwert [9].

Schema. Spontane Zyklisierung des Aglycons von Secologanin unter Konfigurationsumkehr an C(1) zu einem wenig stabilen bicyclischen Produkt der Struktur **a**



Morrionisid (**4**), $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$, MG. = 406 (abgeleitet aus FAB-MS, $[M + K]^+ = 445$) wurde aus derselben Rohfraktion, welche **1** enthielt, ebenfalls amorph erhalten. Seine Identifikation erfolgte durch DC-Vergleich mit authentischem *Morrionisid*, sowie durch Analyse der $^1\text{H-NMR}$ - bzw. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten. Aufgrund der Hemiacetal-Struktur an C(7) liegt **4** in Lösung stets in einem Gleichgewicht der beiden diastereoisomeren Formen mit äquatorialem OH an C(7) (α -*Morrionisid*) bzw. axialem HO-C(7) (β -*Morrionisid*) vor. Bei 300 MHz liessen sich die Signale der beiden in Lösung im Gleichgewicht vorliegenden Isomeren (aus den Integralen wurde ein Mengenverhältnis α/β von ca. 2:1 abgeschätzt) leicht identifizieren. Die bisher nicht publizierten Hochfeld- $^1\text{H-NMR}$ -Daten von *Morrionisid* sind aus *Tab. 2* ersichtlich. Die Kopplungskonstanten der H in der Umgebung des anomeren Zentrums (C(7)) des Tetrahydropyran-Ringes von **4** liessen

³) Nach *Tietze et al.* [10] beträgt der Drehanteil des β -D-Glucose-Restes bei diesem Glycosidtyp angenähert lediglich -99° .

⁴) Die Lacton-Gruppierung bei **1** bzw. Hemiacetal-Gruppierung bei **a** kann für diese Änderung der optischen Drehung nur untergeordneten Einfluss haben, was z. B. aus dem Vergleich der $[M]_D$ -Werte von *Morrionisid* ($[M]_D = -382^\circ$) und *Kingisid* [9] ($[M]_D = -368^\circ$) hervorgeht.

Tab. 3. Vergleich der $^3J(H,H)^a$ in der Umgebung von C(7) bei Morronisid (**4**) und 2,6-Didesoxy- α - bzw. - β -L-lyxo-hexopyranose **a** bzw. **b** [11]

3J	a	4 (α -Form)	b	4 (β -Form)
$^3J(1,2_{ax})$	9,9	10,0	3,4	3,5
$^3J(1,2_{eq})$	2,0	2,3	1,6	b)
$^3J(2_{ax},3)$	12,1	13,0	11,4	13,0
$^3J(2_{eq},3)$	4,8	4,4	4,8	4,6
$^3J(3,4)$	3,3	4,4	3,1	4,6

a) J in Hz; Numerierung der H-Atome wurde **a** resp. **b** angeglichen.

b) Kopplung nicht aufgelöst.

sich mit guter Übereinstimmung mit den entsprechenden von 2,6-Didesoxy- α - bzw. - β -L-lyxo-hexopyranosen (Tab. 3) vergleichen, woraus auf je gleiche Konformationen geschlossen wurde. Die ^{13}C -NMR-Daten stimmten mit den von [12] gemessenen überein.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Vgl. [2]. Präp. Niederdruckchromatographie: stationäre Phase: *Sepralyte C 18* (Analytichem). Die Elutionsgradienten wurden mittels kommunizierenden Gefässen erzeugt [1]. UV-Detektion: *LKB Uvicord S*, 206 nm. Semipräp. HPLC: Pumpe: *Kontron 410*; Säule: *Knauer Lichrosorb RP 18*, 7 μ m, 16 mm \times 25 cm; Detektor: UV, *Perkin Elmer LC 75*.

Isolierung von Isoswerosid (1), Morronisid (4) und Ebulosid [1]. Frische Wurzeln (18,5 kg) von *Sambucus ebulus* L., gesammelt im September 1983 bei Les Vallettes (VS), wurden grob zerkleinert und mit 100 l MeOH mazeriert⁵⁾. Der auf 2 l eingeeengte MeOH-Extrakt wurde in H₂O aufgenommen und mit Ligroin, CHCl₃ sowie BuOH ausgeschüttelt; 30 g des BuOH-Extrakts (36 g) wurden einer Gegenstromverteilung unterworfen (200 Stufen, CHCl₃/MeOH/H₂O 43:37:20, 50 Schüttelbewegungen pro Stufe, Trennzeit pro Stufe 10 min). Verbindungen **1**, **4** und Ebulosid wurden in den Stufen 69–156 gefunden (*Fraktion 2* von 4 Fraktionen; 11,58 g) (DC: a) Silicagel; org. Phase des Trenngemisches, b) RPDC: wässr. Phase des Trenngemisches). *Fraktion 2* wurde über *Sephadex-LH20* (Säule: 4 \times 90 cm, MeOH/H₂O 1:9, 2 ml/min, Fraktionsvolumen 20 ml) chromatographiert, wobei Verbindungen **1**, **4** und Ebulosid in den *Fraktionen 146–163* (3,83 g) eluiert wurden. Mittels RP-Niederdruckchromatographie [1] (Säule: 2,5 \times 90 cm, Gradient H₂O \rightarrow MeOH/H₂O 50:50, Injektionsmengen ca. 350 mg, 2 ml/min, Fraktionsvolumen 12 ml; UV-Detektion) konnte das Gemisch von **1**, **4** und Ebulosid aufgetrennt werden: 42 mg **1** (rein, *Fraktionen 104–120*), 30 mg **4** (leicht verunreinigt, *Fraktionen 122–130*), 115 mg Ebulosid (rein, *Fraktionen 239–256*) pro Trennung. Nachreinigung von *Morronisid*: semipräp. HPLC: mobile Phase: 0–60% MeOH, 10 ml/min. Detektion: UV 235 nm.

Isoswerosid (= 6-(β -D-Glucopyranosyloxy)methyl-9-vinyl-2,8-dioxabicyclo[3.3.1]non-6-en-3-on; **1**). $[\alpha]_D^{20} = +52,8^\circ$ ($c = 0,97$, MeOH). UV (MeOH): 204 (3,79). CD (MeCN): 230 (+1,14), 224 (+1,22), 200 (+3,2). IR (KBr): 3400 (br., OH), 1740 (CO), 1670 (C=C), 1640 (C=C). ¹H- und ¹³C-NMR: s. Tab. 1 und 2. EI-MS: Kein M^+ , 196 ($[C_{10}H_{12}O_4]^+$, 10), 180 ($[C_{10}H_{11}O_3+H]^+$, 68,2), 179 (78), 178 (11), 162 (6,5), 161 (7,8), 151 (10,3), 150 (14,6), 133 (21,1), 127 (35,4), 119 (19,5), 109 (100), 105 (20,2), 91 (23,8), 85 (28,6), 73 (54,4). FAB-MS (Glycerin/KCl): 755 ($[2M + K]^+$, 0,1), 489 ($[M + \text{Glycerin} + K]^+$, 0,7), 451 ($[M + \text{Glycerin} + H]^+$, 0,45), 397 ($[M + K]^+$, 12,4), 359 ($[M + H]^+$, 1,3), 223 (31), 205 (10), 197 ($[C_{10}H_{12}O_4+H]^+$, 1,9).

Saure Hydrolyse von **1**. Verbindung **1** (2,5 mg) wurde in 5 ml 1N HCl mit einigen Tropfen MeOH 2 h unter Rückfluss gekocht. Im Pyridin-Extrakt der nach Neutralisation (NaHCO₃) lyophilisierten wässr. Phase konnte mittels DC (Silicagel; Pyridin/BuOH/H₂O 6:4:3 oder i-PrOH/AcOEt/H₂O 7:2:1) Glucose nachgewiesen werden.

Enzymatische Hydrolyse von **1**. Verbindung **1** (10 mg) wurde mit 3 ml einer Lsg. von β -Glucosidase (10% in Acetatpuffer pH 5,3) 3 h auf 38° erwärmt. Das Aglycon von **1** konnte in reiner Form (DC: Silicagel; CHCl₃/MeOH 98:2, R_f 0,31) aus dem Gemisch mit Et₂O extrahiert werden. $[\alpha]_D^{20} = +117^\circ$ ($c = 0,15$, MeOH).

⁵⁾ Wir danken der Firma *Siegfried AG*, Zofingen, für die Durchführung der Extraktion.

Isoswerosid-tetraacetat (= 6-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)methyl-9-vinyl-2,8-dioxabicyclo-[3.3.1]non-6-en-3-on; **2**). Verbindung **1** (25 mg) wurde bei RT. in 3 ml Pyridin/Ac₂O (1:1) während 12 h reagieren gelassen. Nach Abdampfen der Lsgm. konnte das Acetat aus EtOH/H₂O kristallisiert werden: ca. 20 mg Tetraacetat. Schmp. 165°. $[\alpha]_D^{20} = +36,3^\circ$ ($c = 0,29$, CHCl₃). UV (MeOH): 205 (3,33). IR (KBr): 1740 (CO), 1670 (C=C–O), 1640 (C=C). ¹H- und ¹³C-NMR: s. Tab. 1 und 2. EI-MS: 331 (28), 179 (25), 139 (10,5), 137 (12,7), 109 (97), 81 (12), 43 (100).

Morronisid (**4**). C₁₇H₂₆O₁₁. $[\alpha]_D^{20} = -94,2^\circ$ ($c = 0,51$, MeOH). UV (MeOH): 238 (4,17). IR: 3400, 1700 (CO), 1635 (C=C). ¹H- und ¹³C-NMR: s. Tab. 1 und 2.

Ebulosid. Sämtliche anal. Daten stimmten mit denjenigen von Ebulosid, welches aus der Droge *Radix ebuli* [2] isoliert worden war, überein.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.-A. Gross, Diss. Nr. 7800 ETH, Zürich, 1985.
- [2] G.-A. Gross, O. Sticher, C. Anklin, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *69*, 156.
- [3] P. Manitto, 'Biosynthesis of Natural Products', Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1981, S. 229.
- [4] E. Pretsch, Th. Clerc, J. Seibl, W. Simon, 'Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden', Springer Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1981, S. I 140.
- [5] R. T. Brown, C. L. Chapple, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *10*, 787.
- [6] A. Bose, B. G. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1425.
- [7] W. Bremser, H. Wagner, B. Franke, *Org. Magn. Reson.* **1981**, *15*, 178.
- [8] E. Pretsch, Th. Clerc, J. Seibl, W. Simon, 'Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden', Springer Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1981, S. H 145.
- [9] L. J. El-Naggar, J. L. Beal, *J. Nat. Prod.* **1980**, *43*, 678.
- [10] L.-F. Tietze, U. Niemeyer, P. Marx, K.-H. Glüsenkamp, L. Schwenen, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *36*, 735.
- [11] A. de Bruyn, M. Anteunis, P. J. Garegg, T. Norberg, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1976**, *30*, 820.
- [12] K. Bock, S. R. Jensen, B. J. Nielsen, *Acta. Chem. Scand., Ser. B* **1976**, *30*, 743.
- [13] QCPE-Programm Nr. 378.
- [14] R. K. Chaudhuri, O. Sticher, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1045.
- [15] J. A. Hirsch, E. Havinga, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 455.