

## RHAMNAZIN- UND RHAMNETIN-3-O-TRIOSIDE AUS *RHAMNUS PETIOLARIS*

H. WAGNER, M. ERTAN und O. SELIGMANN

Institut für pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München

(Eingegangen 19. Oktober 1973. Angenommen 1. November 1973)

**Key Word Index**—*Rhamnus petiolaris*; Rhamnaceae; flavonol-3-O-triosides; Rhamnazin and Rhamnetin glycosides.

**Abstract**—From the fruits of *Rhamnus petiolaris* two new flavonol-3-O-triosides were isolated and identified as rhamnazin-3-O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1  $\rightarrow$  4)  $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1  $\rightarrow$  6)]- $\beta$ -D-galactopyranoside and rhamnetin-3-O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1  $\rightarrow$  2)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1  $\rightarrow$  6)]- $\beta$ -D-galactopyranoside, respectively.

IN DEN methanolischen Extrakten der Früchte von *Rhamnus petiolaris* (Bois.), eines in Mittelanatolien heimischen Strauches,<sup>1</sup> lassen sich dünnenschichtchromatographisch mindestens 6 Flavonoidglykoside nachweisen. Davon haben wir zwei Triglykoside ( $F_1$  und  $F_2$ ), die sich chromatographisch sehr ähnlich verhielten, durch fraktionierte Extraktion im Soxhlet, Polyamidsäulenchromatographie und präparative Dickschichtchromatographie in reiner Form isoliert.

Die saure Hydrolyse von  $F_1$  (Smp. = 158–160°) lieferte als Flavonaglukon den Quercetin-3',7-O-dimethyläther (Rhamnazin)(1), während  $F_2$  (Smp. = 179–181°) den Quercetin-7-O-monomethyläther (Rhamnetin) (2) ergab. Die Zucker waren in beiden Fällen Galactose und Rhamnose.

Zur Strukturaufklärung von  $F_1$  und  $F_2$  wurden beide Glykoside nach Hakomori<sup>2</sup> permethyliert und anschließend hydrolysiert. Der Nachweis von 5,7,3',4'-Tetra-O-methyl-Quercetin als einzigm Flavonoidmethyläther sprach in beiden Glykosiden für die 3-Position als einziger Glykosidierungsstelle. Aus den Hydrolysaten wurden die partiell methylierten Monosaccharid-Gemische abgetrennt und die vier nachgewiesenen Methyläther durch Reduktion und anschließende Acetylierung in die Methylalditolacetate übergeführt.<sup>3</sup> Nach Reinigung und Trennung des Acetatgemisches über die GC-Kolonne wurden die in Tabelle 1 angegebenen Aldite über ihre Retentionszeiten sowie durch Massenspektroskopie identifiziert.

Da nach partieller Hydrolyse von  $F_1$  und  $F_2$  in beiden Fällen Robinobiose (6-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-D-galactopyranose) nachgewiesen werden konnte, muß für die mittelständige Rhamnose in den Trisacchariden von  $F_1$  und  $F_2$  die Pyranoseform angenommen werden. Eine terminale Rhamnose war aus den MS der PMÄ (*m/e* 189) ableitbar. In

<sup>1</sup> DAWIS, P. H. (1963) *Flora of Turkey*, University Press, Edinburgh.

<sup>2</sup> HAKOMORI, S. (1964) *J. Biochem.* **55**, 205.

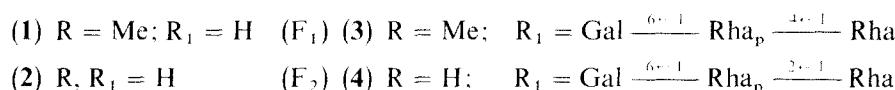
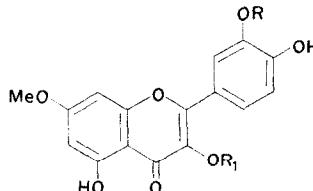
<sup>3</sup> BJÖRNDAHL, H., HELLERQUIST, C. G., LINDBERG, B. und SVENSSON, S. (1970) *Angew. Chem.* **82**, 643.

den MS der Peracetate von  $F_1$  und  $F_2$  waren übereinstimmend starke Dirhamnosefragmente ( $m/e$  503) nachweisbar.

TABELLE I  
 $R_7\text{-Glu} = 2,3,4,6\text{-TETRO-}O\text{-METHYL-1,5-DI-}O\text{-ACETYL-GLUCIT} = 1.0$

$F_1$	Aldit 1	0.46	2,3,4-Tri- $O$ -methyl-1,5-di- $O$ -acetyl-rhamnit
	Aldit 3	0.88	2,3-Di- $O$ -methyl-1,4,5-tri- $O$ -acetyl-rhamnit
	Aldit 4	3.32	2,3,4-Tri- $O$ -methyl-1,5,6-tri- $O$ -acetyl-galaktit
$F_2$	Aldit 1	0.46	2,3,4-Tri- $O$ -methyl-1,5-di- $O$ -acetyl-rhamnit
	Aldit 2	0.73	3,4-Di- $O$ -methyl-1,2,5-tri- $O$ -acetyl-rhamnit
	Aldit 4	3.31	2,3,4-Tri- $O$ -methyl-1,5,6-tri- $O$ -acetyl-galaktit

Über die Bindung der Galaktose an das Aglucon sowie über die Konfiguration der Zucker geben die NMR-Spektren der freien Glykoside Aufschluß. Die Dublette bei  $\delta = 5,51$  für  $F_1$  bzw. 5,39 ppm für  $F_2$  ( $J = 7-8$  Hz) für das CH-1-Proton sind beweisend für die  $\beta$ -glykosidisch gebundene Galactose am 3-Hydroxyl des Flavonols. Die beiden bei höherem Feld als breite Singulette erscheinenden Rhamnose-CH-1-Protonen bei  $\delta = 4,80$  und 4,48 für  $F_1$  bzw. 4,89 und 4,55 ppm für  $F_2$  lassen eine  $\alpha$ -L-Konfiguration in den interglykosidischen Anomeriezentren, verbunden mit einer  $^1C_4$ -Konformation, erkennen. Hieraus ergeben sich als Strukturen für  $F_1$  Rhamnazin-3- $O$ -[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 → 4)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 → 6)]- $\beta$ -D-galaktopyranosid (3) und für  $F_2$  Rhamnetin-3- $O$ -[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 → 2)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 → 6)]- $\beta$ -D-galaktopyranosid (4).



Das Glykosid  $F_1$  könnte mit dem von Liebermann und Hörmann<sup>4</sup> bzw. Nystrom und Mitarb.<sup>5</sup> aus *Rhamnus infectoria* isolierten, bisher aber nur hinsichtlich der Zuckersequenz, nicht aber in ihrer Verknüpfungsweise aufgeklärten Rhamnazin- $O$ -triosid identisch sein.

Das Glykosid  $F_2$  besitzt große Ähnlichkeit mit dem erstmals von Kane<sup>6</sup> sowie Perkin und Everest<sup>7</sup> aus *Rhamnus infectorius* isolierten und von Gellatly,<sup>8</sup> Tanret<sup>9</sup> und Attree und Perkin<sup>10</sup> näher untersuchten "Xanthorhamnin." Es kann aber hiermit nicht identisch sein, da Schmid und Mitarb.<sup>11</sup> auf Grund eingehender massenspektroskopischer Untersuchungen nur die beiden Alternativstrukturen Rhamnetin-3- $O$ -Gal  $\xrightarrow[6 \leftarrow 1]{\quad}$  Rha<sub>p</sub>  $\xrightarrow[4 \leftarrow 1]{\quad}$  Rha oder Rhamnetin-3- $O$ -Gal  $\xrightarrow[6 \leftarrow 1]{\quad}$  Rha<sub>f</sub>  $\xrightarrow[5 \leftarrow 1]{\quad}$  Rha für möglich halten.

<sup>4</sup> LIEBERMANN, C. und HÖRMANN, O. (1878) *Ber. Chem.* **11**, 952; *Annal.* (1879) **196**, 299.

<sup>5</sup> NYSTROM, C. H., HOWARD, W. L. und WENDER, S. H. (1957) *J. Org. Chem.* **22**, 1272.

<sup>6</sup> KANE, *Phil. Mag.* **23**, 3; (1843) *Chem. Jahresber.* **24**, 508.

<sup>7</sup> PERKIN, A. G. und EVEREST, A. E. (1918) *The Natural Org. Col. Matters.* S. 107, Longman, Green, London.

<sup>8</sup> GELLATLY, (1858) *Edinb. New Phil. J.* **7**, 252.

<sup>9</sup> TANRET, CH. und TANRET, G. (1899) *Compt. Rend.* **129**, 725.

<sup>10</sup> ATTREE, G. F. und PERKIN, A. G. (1927) *J. Chem. Soc.* **234**.

<sup>11</sup> SCHMID, R. D., VARENNE, P. und PARIS, R. (1972) *Tetrahedron* **28**, 5037.

Vergleichbar ist Glykosid F<sub>2</sub> nur mit dem ersten Strukturvorschlag, da dieser ebenso wie F<sub>2</sub> eine mittelständige Rhamnose in der Pyranoseform enthält. Nachdem kürzlich Pratviel-Sosa und Mitarb.<sup>12</sup> aus *Rhamnus cathartica* L. ein Trisaccharid mit einer O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-D-galactopyranose-Struktur isoliert haben, scheint nunmehr sicher, daß das "Xanthorhamnin" in der Natur in mehreren Modifikationen vorkommt. Da auch Gage und Wender<sup>13</sup> sowie Nystrom und Mitarb.<sup>5</sup> festgestellt haben, daß kommerzielles Xanthorhamnin ein Gemisch aus mindestens drei verwandten Triglykosiden darstellt, schlagen wir vor, die verschiedenen sich vom Quercetin ableitenden 3-Galacto-rhamnorhamnoside mit Xanthorhamnin A, B und C usw. zu bezeichnen. Das von Schmid und Mitarb.<sup>11</sup> untersuchte Glykosid wäre demnach Xanthorhamnin A, Glykosid F<sub>2</sub> = Xanthorhamnin B und Glykosid F<sub>1</sub> = Xanthorhamnin C.

Deutlich verschieden von den Glykosiden der Xanthorhamnin-Reihe sind die sich vom Kämpferol ableitenden, ebenfalls von Schmid und Mitarb.<sup>11</sup> näher untersuchten Rhamnозitrin-O-trioside aus *Rhamnus cathartica* (Catharticin)<sup>14,15</sup> und *Rhamnus alaternus* (Alaternin).<sup>16</sup>

#### EXPERIMENTELLES

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroskopheiztisch nach Kofler, die NMR-Spektren mit dem Varian A-60A (60 MHz), die Gaschromatogramme mit dem Packard, Typ 7500, und die Massenspektren mit dem MS 30 AEI bestimmt bzw. aufgenommen. Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Labor unseres Instituts angefertigt. Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelfertigplatten F<sub>254</sub> (Merck) benutzt. Zur Säulenchromatographie benutzten wir Polyamide und Kieselgel (0,05–0,2 mm) (Merck). Zur Papierchromatographie diente Papier 2043b Schleicher + Schüll. Die Chromatogramme wurden absteigend entwickelt. Folgende Laufmittelsysteme wurden für die Säulen- und Dünnschichtchromatographie verwendet: (A) EtOAc-HCO<sub>2</sub>H-H<sub>2</sub>O (10:2:3); (B) EtOAc-MeOH-H<sub>2</sub>O (100:16,5:13,5); (C) i-PrOH-CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O (5:5:2:2); (D) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Me<sub>2</sub>CO (2:1); (E) MeOH-EtOAc (80:20); (F) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-HCO<sub>2</sub>H-pyridin (36:9:5); Laufmittelsystem für die Papierchromatographie; (G) n-BuOH-AcOH-H<sub>2</sub>O (1:1:2). Sprühreagenzien für Flavone: basische Bleiacetatlösung; für die Zucker: Anilinphthalatlösung.

*Isolierung und Trennung der Flavonglykoside.* 150 g Droge wurden mit Äther, Äthylacetat und zuletzt mit Methanol im Soxhlet extrahiert. Das Methanol wurde bis zur Trockene abdestilliert. Auswaage: 10 g getrockneter Extrakt. Dieser Extrakt wurde über eine Polyamidsäule ( $\phi$  5,5 cm, Höhe 30 cm)) aufgetrennt und mit Laufmittel E eluiert. Die Fraktionen 9–22 (je 25 ml) wurden gesammelt, das Lösungsmittel abdestilliert und aus MeOH-BuOH 50:2 umkristallisiert. Auswaage Mischkristallisat (F<sub>1</sub> + F<sub>2</sub>): 4,2 g. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus isoPrOH-EtOH 1:1 blieben 3,3 g F<sub>1</sub> + F<sub>2</sub>-Gemisch vom Schmelzpunkt 190–195°, Davon wurden 400 mg durch präparative DC auf 10 Kieselgelplatten F<sub>254</sub> (Schichtdicke 2 mm) getrennt. Laufmittel C. Elution mit Methanol. Ausbeute 75 mg F<sub>1</sub>, 135 mg F<sub>2</sub>.

F<sub>1</sub>. Gelbe Kristalle vom Schmp. = 158–160°, R<sub>f</sub>: 0,29 mit Laufmittel A, 0,30 mit Laufmittel B. (C<sub>35</sub>H<sub>44</sub>O<sub>20</sub>.3H<sub>2</sub>O (838,7). Ber.: C, 50,12; H, 5,99; H<sub>2</sub>O, 6,48. Gef.: C, 47,40; H, 5,04%; H<sub>2</sub>O, 6,00%). [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> – 50,0° (MeOH; c 0,2335); UV (MeOH p.a.) 255, 268 (sh), 355 nm (MeOH + NaOAc) 263, 300 (sh), 417 nm; IR (in KBr) Carbonyl: 1650 cm<sup>-1</sup>; NMR: (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, TMS int. (CF<sub>3</sub>COOD-Zusatz): Aglucon: 2'-H δ = 8,05 ppm (d, J 2 Hz, 1 Pr); 6'-H 7,61 (q, J 9 und 2, 1 Pr); 5'-H 6,95 (d, J 9, 1 Pr); 8-H 6,71 (d, J 2, 1 Pr); 6-H 6,38 (d, J 2, 1 Pr); 3',7-OCH<sub>3</sub> 3,91 (s, 6 Pr); Zucker: CH-1-Gal 5,51 (d, J 7, 1 Pr); CH-1-Rha 4,80 (s, br, 1 Pr); CH-1-Rha 4,48 (s, br, 1 Pr); CH 3,0–4,15 (m, 14 Pr); CH<sub>3</sub>-6-Rha 1,06 (d, J 6, 6 Pr); CH-1-Rha 4,80 (s, br, 1 Pr); CH-1-Rha 4,48 (s, br, 1 Pr); Me-Rha 1,09 (d, J 6, 3 Pr); Me-Rha 1,16 (d, J 6, 3 Pr).

F<sub>2</sub>. Gelbe Kristalle vom Schmp. = 179–181°, R<sub>f</sub>: 0,21 mit Laufmittel A, 0,26 mit Laufmittel B. (C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>O<sub>20</sub>.3H<sub>2</sub>O (824,7). Ber.: C, 49,52; H, 5,85; H<sub>2</sub>O, 6,54. Gef.: C, 48,35; H, 5,28; H<sub>2</sub>O, 6,20%). [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> – 37,7° (MeOH; c 0,223); UV (MeOH p.a.) 257, 269 (sh) 361 nm. (MeOH + NaOAc) 265, 300 (sh) 420 nm. IR (in KBr) Carbonyl 1640 cm<sup>-1</sup>. NMR: (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, TMS int. (CF<sub>3</sub>COOD-Zusatz): Aglucon: 2',6'-H δ = 7,58–7,91 ppm (m, 2 Pr); 5'-H 6,99 (d, J 9, 1 Pr); 8-H 6,72 (d, J 2, 1 Pr); 6-H 6,42 (d, J 2, 1 Pr); 7-OCH<sub>3</sub> 3,93 (s, 3 Pr); Zucker: CH-1-Gal 5,39 (d, J 8, 1 Pr); CH-1-Rha 4,89 (s, 1 Pr); CH-1-Rha 4,55 (s, 1 Pr); CH 3,2–4,0 (m, 14 Pr); Me-Rha 1,09 (d, J 6, 3 Pr); Me-Rha 1,16 (d, J 6, 3 Pr).

<sup>12</sup> PRATVIEL-SOSA, F., WYLDE, R., BOURBONZE, R. und PERCHERON, F. (1973) *Carbohyd. Res.* **28**, 109.

<sup>13</sup> GAGE, T. B. und WENDER, S. H. (1950) *Ann. Chem.* **22**, 708.

<sup>14</sup> PARIS, R. und QUIRIN, M. (1960) *Compt. Rend.* **250**, 2448.

<sup>15</sup> PLOUVIER, V. (1967) *Compt. Rend.* **265**, 2120.

<sup>16</sup> FAUGERAS, G. und PARIS, R. (1962) *Ann. Pharm. Fr.* **20**, 217.

*Hydrolyse von F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub> durch Säure.* Jeweils 20 mg Substanz wurden in 15 ml 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst und drei Stunden bei 80° stehengelassen. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, die wässrige Phase mit CaCO<sub>3</sub> neutralisiert und abzentrifugiert. Das Aglucon von F<sub>1</sub> war mit Rhamnazin (Smp. 214°), F<sub>2</sub> mit Rhamnetin (Smp. 234°) identisch. Die IR-Spektren waren deckungsgleich. Die Zucker zeigten gleichen R<sub>f</sub>-Wert mit D-Galaktose (R<sub>f</sub> 0,35) und mit L-Rhamnose (R<sub>f</sub> 0,52) im Laufmittel G.

*Permethylierung von F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub>.* 100 mg NaH und 0,3 ml Dimethylsulfoxid wurden 1 Stunde bei 65–70° unter Stickstoffatmosphäre stehengelassen. Zu dieser Lösung wurden jeweils 10 mg F<sub>1</sub> bzw. F<sub>2</sub> gegeben und das Ganze mit dem Magnetrührer etwa 20 Minuten gerührt. Anschließend wurde mit Methyljodid im Überschub versetzt und die Mischung über Nacht weiter gerührt. Dann wurde abfiltriert, das Chloroform abdestilliert und das sirupöse Produkt mittels Dünnschichtchromatographie mit Laufmittel D, R<sub>f</sub>: 0,68 für F<sub>1</sub>-PMÄ, 0,60 für F<sub>2</sub>-PMÄ untersucht.

*Acetylierung von F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub>.* Je 25,0 mg wurden mit Pyridin-Ac<sub>2</sub>O über Nacht acetyliert und in üblicher Weise aufgearbeitet.

*F<sub>1</sub>-decaacetat.* (C<sub>55</sub>H<sub>64</sub>O<sub>30</sub>) (1205,1) Ber: C, 54,87; H, 5,36; Gef: C, 55,3; H, 5,34%. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -56,8° (c 0,6563, CHCl<sub>3</sub>). NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.) Aglucon: 2'-H δ = 7,90 ppm (d, J 2 Hz, 1 Pr); 6'-H 7,58 (q, J 9 und 2, 1 Pr); 5'-H 7,14 (d, J 9, 1 Pr); 8-H 6,85 (d, J 2,5, 1 Pr); 6-H 6,63 (d, J 2,5, 1 Pr); 3',7-OCH<sub>3</sub> 4,0 und 3,93 (s, 6 Pr); 5-OAc 2,46 (s, 3 Pr); 4'-OAc 2,33 (s, 3 Pr); Zucker: CH-1,2,3,4-Gal, CH-2,3-Rha, CH-2,3,4-Rha 4,95–5,60 (m, 9 Pr); CH-1-Rha 4,88 (s, br, 1 Pr); CH-1-Rha 4,55 (s, br, 1 Pr); CH-5,6,6-Gal, CH-4,5-Rha, CH-5-Rha 3,0–4,1 (m, 6 Pr); OAc 1,97–2,18 (s, 24 Pr); Me-Rha 1,22 (d, J 6, 3 Pr); Me-Rha 1,15 (d, J 6, 3 Pr).

*F<sub>2</sub>-undecaacetat.* (C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>O<sub>31</sub>) (1233,1) Ber: C, 54,59; H, 5,24; Gef: C, 54,59; H, 5,11%. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -64,2° (c 0,946, CHCl<sub>3</sub>). NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.) Aglucon: 2,6'-H δ = 7,95 ppm (m, 2 Pr); 5'-H 7,30 (d, J 9, 1 Pr); 8-H 6,81 (d, J 2,5, 1 Pr); 6-H 6,60 (d, J 2,5, 1 Pr); 7-OMe 3,90 (s, 3 Pr); 5-OAc 2,43 (s, 3 Pr); 3',4'-OAc 2,30, 2,32 (s, 6 Pr); Zucker: CH-1,2,3,4-Gal, CH-3,4-Rha, CH-2,3,4-Rha 4,95–5,55 (m, 9 Pr); CH-1-Rha 4,89 (s, br, 1 Pr); CH-1-Rha 4,56 (s, br, 1 Pr); CH-5,6,6-Gal, CH-2,5-Rha, CH-5-Rha 3,15–4,10 (m, 6 Pr); OAc 1,97–2,18 (s, 24 Pr); Me-Rha 1,15 (d, J 6, 3 Pr); Me-Rha 1,08 (d, J 6, 3 Pr).

*Hydrolyse der Permethyprodukte.* Je 6 mg Permethyprodukt F<sub>1</sub>-PMÄ bzw. F<sub>2</sub>-PMÄ wurden mit 5 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und 4 Stunden unter Rückfluß gekocht (Temperatur etwa 100°). Nach der Hydrolyse wurde das Aglucon (5,7,3',4'-Tetra-O-Methyl-Quercetin) abfiltriert, das Filtrat mit CaCO<sub>3</sub> neutralisiert, zentrifugiert, mit 20 ml Aceton gewaschen, anschließend nochmals zentrifugiert, um den letzten Rest CaCO<sub>3</sub> zu entfernen und mit Kohle geklärt. Danach wurde das Aceton abdestilliert. Als Rückstand verblieb eine gelbliche Flüssigkeit.

*Bereitung der Methylalditolacetate und GC-MS-Analyse.* Das Gemisch der partiell methylierten Zucker wurde 2 Stunden mit 50 mg NaBH<sub>4</sub> in 5 ml Wasser reduziert und das Reaktionsprodukt anschließend nach den von Björndal<sup>3,17</sup> beschriebenen Verfahren acetyliert. Man löst das Methyl-alditol-zucker-acetat-Gemisch in 1 ml Chloroform und unterwirft es der GC. Säulenmaterial: ECNSS-M 3% (Silicon-Cyanäthyl) auf GaschromQ (Applied Science Laboratories) (100–120 mesh). Säulentemperatur: 160° isotherm. β-Strahlen-Argon-Ionisations-detektor, Beckman-R II C Fraction Collection System GCP-O. Es wurden 4 Alditol-Acetate abgetrennt und über eine geheizte Leitung durch mehrmalige Kondensation in Glaskapillaren aufgefangen. Diese wurden direkt zur MS verwendet. Direkt-Einlaß ES-Ionenquelle 100°; 70 eV/4 KV/300 μA.

*Aldit 1.* m/e 43 (100% rel. Int.), 41 (16), 45 (30), 59 (12), 71 (13), 72 (32), 88 (20), 89 (40), 101 (80), 115 (38), 117 (44), 131 (60), 161 (32), 175 (10), 233 (2, 4), 292 (0, 4). *Aldit 2.* m/e 43 (100% rel. Int.); 45 (20), 59 (10), 72 (15), 75 (12), 87 (20), 88 (16), 99 (30), 101 (40), 115 (14), 117 (40), 129 (25), 131 (50), 145 (10), 161 (15), 175 (10), 177 (8), 189 (10), 233 (10). *Aldit 3.* m/e 43 (100% rel. Int.); 45 (14), 58 (8), 71 (10), 72 (10), 85 (10), 87 (14), 89 (23), 99 (20), 101 (40), 117 (57), 127 (11), 129 (14), 131 (40), 159 (6), 161 (11), 173 (7), 189 (7), 201 (7), 203 (6), 233 (26). *Aldit 4.* m/e 43 (100% rel. Int.); 45 (14), 71 (13), 87 (32), 88 (13), 99 (60), 101 (64), 117 (86), 29 (55), 131 (43), 159 (18), 161 (27), 173 (18), 189 (26), 233 (26), 260 (3,6), 350 (0,8).

*Anerkennungen*—Herr Dr. M. Ertan, Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Ankara, dankt der Carl-Duisberg-Stiftung für das ihm gewährte Forschungsstipendium. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für großzügige Sachbeihilfen.

<sup>17</sup> BJÖRNDAHL, H., LINDBERG, B. und SVENSSON, S. (1967) *Carbohydr. Res.* **5**, 433.