Phytochemistry, 1980, Vol. 19, pp. 857–861. © Pergamon Press Ltd. Printed in England 0031-9422/80/0501–0857 $02.00/0

SESQUITERPENLACTON-β-D-GLUCOPYRANOSIDE SOWIE EIN NEUES EUDESMANOLID AUS *TARAXACUM OFFICINALE**

RUDOLF HÄNSEL,† MARGARETHA KARTARAHARDJA,† JAI-TUNG HUANG† und FERDINAND BOHLMANN‡

† Institut für Pharmakognosie, Freie Universität Berlin; ‡ Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany

(*Eingegangen am* 16 *August* 1979)

Key Word Index—*Taraxacum officinale;* Compositae; new sesquiterpene lactones; eudesmanolides; germacranolides; β-D-glucopyranosides.

Abstract—The investigation of the roots and the aerial parts of *Taraxacum officinale* afforded, in addition to known compounds, a new eudesmanolide, a tetrahydroridentin B, a eudesmanolide-β-D-glucopyranoside and two germacranolide acids, which are esterified with β-D-glucose. The latter two seem to represent a new type of sesquiterpene lactone. All three of the new glucose derivatives have a strong bitter taste. The structures were elucidated by intensive NMR studies and by some chemical transformations.

EINLEITUNG

Über die Chemie von *Taraxacum officinale* ist noch nicht sehr viel bekannt, obwohl diese Pflanze seit langer Zeit als Droge benutzt wird und häufiger untersucht worden ist. Die Wurzeln lieferten Triterpene und Steroide [1–4] und die Blüten enthalten stark oxydierte Carotinoide [5]. Die oberirdischen Teile sollen als Bitterstoff Lactupicrin enthalten [6], da *p*-Hydroxyphenylessigsäure isoliert wurde [7]. Eine eigehende Untersuchung der vorhandenen Bitterstoffe hat zur Isolierung von vier neuen Sesquiterpenlactonen geführt, von denen drei als β-D-Glucopyranoside vorliegen, während eines als Diol isoliert wurde. Lactupicrin wurde dagegen nicht gefunden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die getrockneten Wurzeln von *Taraxacum officinale* Weber ergeben nach sorgfältiger Auftrennung der polaren Anteile neben ψ-Taraxasterolacetat, β-Sitosterin und β-Sitosterin-β-D-glucopyranosid vier neue Verbindungen. Die am wenigsten polare Substanz mit der Summenformel $C_{15}H_{24}O_4$ ist nach dem IR-Spektrum ein γ-Lacton und besitzt zusätzlich zwei OH-Gruppen. Entsprechend erhält man mit Acetanhydrid ein Diacetat. Die ^{1}H NMR-Spektren (s. Tabelle 1) zeigen, daß kein Methylenlacton vorliegt. Entsprechend beobachtet man drei Methylsignale, zwei Dubletts und ein Singulett. Systematische Doppelresonanz-Experimente zeigen, daß es sich um das Diol **1** handeln muß. Beim Spektrum des Diacetats beobachtet man bei Einstrahlung auf das Signal bei 2,34, daß das entsprechende Proton mit dem Methyldublett bei 1,22 und dem *dd* (*br*) bei 1,59 koppelt. Letzteres koppelt mit dem Doppeldublett bei 3,94, das zweifellos dem Proton zugeordnet werden muß, das den Lactonsauerstoff trägt. Ein Multiplett bei 1,93 (2H) koppelt sowohl mit dem Doppeldublett bei 4,58 als auch mit dem dreifachen Dublett bei 4,82. Diese beiden Signale sind zweifellos den Protonen zuzuordnen, die an dem C-Atom stehen, die die *O*-Acetatgruppen tragen. Da bei Einstrahlung auf das Signal bei 4,82 das *dq* 2,58 entkoppelt wird und dieses mit dem zweiten Methyldublett bei 1,00 und einem Doppeldublett bei 1,59 koppelt, muß ein Eudesmanolid vorliegen, um die damit gegebene Sequenz $CH(OAc)CH_2CH(OAc)CH(Me)CH$— unterzubringen. Das Doppeldublett bei 1,59 koppelt weiterhin mit dem *dd* 3,94, so daß es sich um das Signal für 5α-H handeln muß. Damit ist jedoch bereits die Struktur **1** festgelegt. Die Stereochemie folgt aus den beobachteten Kopplungskonstanten für 1-H und 3-H bis 7-H (s. Tabelle 1), wenn man die am Modell zu erkennenden Winkel berücksichtigt. Die übrigen Signale lassen sich problemlos zuordnen. Die große Kopplung zwischen 7- und 11-H erfordert offenbar eine α-Stellung der 11-Methylgruppe. Es handelt sich bei **1** also um ein 4α.15.11β.13-Tetrahydroridentin B bzw. um das 1,3-Epimere des 4α.15-Dihydroerivanins.

Das zweite Lacton ist offensichtlich ebenfalls ein Eudesmanolid, das jedoch als Glucosid vorliegt. Nach Acetylierung erhält man ein Tetraacetat, dessen ^{1}H NMR-Spektrum (s. Tabelle 1) voll interpretierbar ist und das nur mit der Struktur **4** vereinbar ist, so daß dem Naturstoff die Konstitution **3** zukommen muß. Das IR-Spektrum zeigt, daß neben einem γ-Lacton–Carbonyl eine zweite Carbonylgruppe vorhanden sein muß, während das Massenspektrum von **4** erkennen

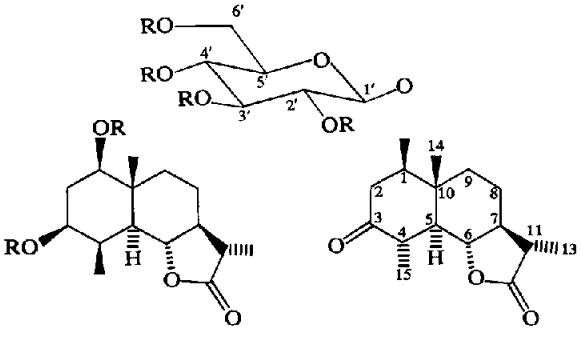
* 263. Mitt. in der Serie: "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 262. Mitt.: Zdero, C., Bohlmann, F., Robinson, H. und King, R. M. (1980) *Phytochemistry* **19**, 975.

Tabelle 1. ^{1}H NMR-Daten von **1**, **2** und **4** (270 MHz)

	1 ($CDCl_3$–$(CD_3)_2CO$)	**2** ($CDCl_3$)	**4** ($CDCl_3$)	(C_6D_6)
1α-H	*ddd* 3,35	*dd* 4,58	*dd* 3,64	*dd* 3,25
2α-H	*m* 1,80	*m* 1,93	*dd* 2,76	*dd* 2,71
2β-H			*dd* 2,41	*dd* 2,18
3α-H	*dddd* 3,78	*ddd* 4,82	—	—
4-H	*ddq* 2,29	*ddq* 2,58	*dq* 2,51	*dq* 1,58
5α-H	*dd* 1,44	*dd* 1,59	*dd* 1,38	*m* 0,85
6β-H	*dd* 4,20	*dd* 3,94	*dd* 3,96	*dd* 3,11
7α-H	*dd*(*br*) 1,57	*dd*(*br*) 1,59	*m* 1,51	*m* 1,03
8α-H	*m* 1,80	*m* 1,70	*d*(*br*) 1,91	*d*(*br*) 1,21
8β-H	*dddd* 1,57	*dddd* 1,44		
9α-H	*m* 1,80	*dd*(*br*) 1,86	*d*(*br*) 2,19	*d*(*br*) 2,00
9β-H	*d*(*br*) 1,98	*d*(*br*) 1,67		*m* 1,38
11-H	*dq* 2,47	*dq* 2,34	*dq* 2,27	*dq* 2,08
13-H	*d* 1,15	*d* 1,22	*d* 1,23	*d* 1,50
14-H	*s* 1,03	*s* 1,12	*s* 1,08	*s* 0,71
15-H	*d* 0,98	*d* 1,00	*d* 1,24	*d* 1,03
OH	*d* 3,71	—	—	—
	d 3,69	—	—	—
OAc	—	*s* 2,05	*s* 2,08	*s* 1,81
		s 2,04	*s* 2,03 (6H)	*s* 1,77
			s 2,00	*s* 1,75 (6H)

J (Hz): bei **1**/**2**: 1α.2α = 4,5; 1α.2β = 11,5; 2α.3α = 5,5; 2β.3α = 11; 3α.4α = 5,5; 4α.15 = 7; 4α.5α = 4,5; 5α.6β = 11; 6β.7α = 10; 7α.8β = 12; 7α.11β = 11; 8α.8β = 12; 8β.9α = 12; 8β.9β = 3; 11.13 = 11; bei **4**: 1α.2α = 5; 1α.2β = 11; 2α.2β = 15; 4β.15 = 6,5; 4β.5α = 5α.6β = 11; 6β.7α = 10; 7α.11 = 12; 8α.8β = 9α.9β = 13; 11.13 = 11,5 [1′-H bis 6′-H ($CDCl_3$): *d* 4,47, *dd* 4,97, *dd* 5,20, *dd* 5,07, *ddd* 3,64, *dd* 4,23, *dd* 4,16 (*J* (Hz): 1′.2′ = 8; 2′.3′ = 9; 3′.4′ = 10; 4′.5′ = 9; 5′.$6'_1$ = 4; 5′.$6'_2$ = 2,5; $6'_1$.$6'_2$ = 12)].

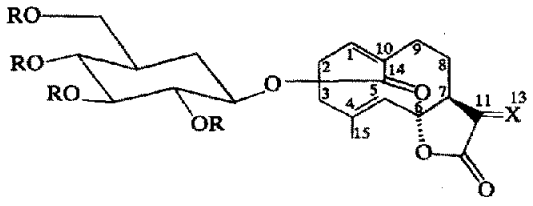
läßt, daß das Acetat die Summenformel $C_{29}H_{40}O_{13}$ besitzt. Neben dem typschen Fragment *m/e* 331, das dem Tetraacetylglucoserest zugeordnet werden muß, beobachtet man ein starkes Fragment *m/e* 249 der Zusammensetzung $C_{15}H_{21}O_3$, das offensichtlich durch Abspaltung des Zuckerrestes gebildet wird. Doppelresonanz-Experimente zeigen, daß das Signal bei 2,51 dem 4-H zuzuordnen ist. Es koppelt mit dem Methyldublett bei 1,24 und dem Doppeldublett bei 1,38, das seinerseits mit dem Lactonproton (6β-H) koppelt. Die Kopplungskonstanten von 4-H betragen 11 und 7 Hz, so daß die Methylgruppe an C-4 α-ständig stehen muß. Das Fehlen einer weiteren Kopplung für 4-H und die tiefe Lage des Signals erfordern, daß die Keto gruppe an C-3 steht. Weitere Doppelresonanz-Experimente führen zur Zuordnung der Signale für 2-H und 1-H (*dd* 2,76, *dd* 2,41 und *dd* 3,64). Das Signal für 1-H zeigt, daß die *O*-Funktion β-ständig sein muß (*J* = 11 und 5 Hz). Sie muß zwangsläufig den Zuckerrest tragen, der, wie die Kopplung für 1′-H zeigt, β-glucosidisch mit dem tetraacetylierten Zuckerrest verknüpft sein muß, dessen ^{1}H NMR-Signale zeigen, daß ein β-Glucopyranosid vorliegt. Das *dq* 2,27 koppelt mit 11 Hz mit einem Multiplett bei 1,51 und mit dem zweiten Methyldublett, so daß auch die 11-Methylgruppe α-ständig angeordnet sein dürfte. Das Vorliegen eines 6,12-*trans*-Lacton ergibt sich ebenfalls aus den beobachteten Kopplungen (s. Tabelle 1). Es handelt sich bei **3** also um das β-D-Glucopyranosid eines 1β-Hydroxy-1.2.11β.13-tetrahydrotuberiferins. Beim Tuberiferin, das aus einer *Sonchus*-Art, ebenfalls Tribus Cichorieae, isoliert worden ist [8], liegt die gleiche Stereochemie an C-4 vor. Wir möchten **3** *Taraxacolid-1′-β-D-glucopyranosid* nennen.



1 R = H
2 R = Ac

3 R = H
4 R = Ac

Schliesslich isoliert man noch zwei nur durch HPLC völlig trennbare Glucoside, die sich lediglich durch die Zahl der Wasserstoffe unterscheiden. Die ^{1}H NMR-Spektren (s. Tabelle 2) zeigen, dass einmal ein Methylenlacton und einmal ein entsprechendes 11.13-Dihydro-Derivat vorliegt. Nach Acetylierung lassen sich die NMR-Signale weitgehend 1. Ordnung interpretieren. Man erkennt, dass es sich um β-D-Glucopyranoside handelt, die an dem Sauerstoff an C-1′



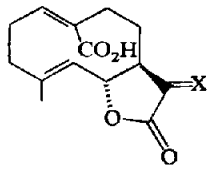
	5	6	7	8
R	H	Ac	H	Ac
X	$=CH_2$	$=CH_2$	H, Me	H, Me

verestert sind, da das Signal für 1'-H bei sehr tiefem Feld liegt (*d* 5,69 bzw. 5,78). Eine eingehende Analyse der ^{1}H NMR-Spektren unter Hinzuziehung von Doppelresonanz-Experimenten führen zu den Konstitutionen **6** und **8** für die Tetraacetate, so daß den Naturstoffen die Strukturen **5** und **7** zukommen. Ein verbreitertes Doppeldublett bei 5,73 im Spektrum von **6** muß einem zu einer Carbonylgruppe β-ständigen Proton zugeordnet werden. Es koppelt mit den Multipletts bei 3,24 und 2,29. Diese Signale sind zweifellos allylischen Protonen zuzuordnen. Die Lage des Signals des olefinischen Protons und des einen allylischen Protons (3,24) erfordert, dass die Doppelbindung E-konfiguriert ist, da bei Z-Konfiguration das Signal des olefinischen Protons deutlich tiefer liegen müsste. Ein zweites olefinisches Proton, das ein verbreitertes Dublett bei 4,84 zeigt, koppelt, wie durch Einstrahlung auf dieses Signal gezeigt werden kann, mit einem Doppeldublett bei 4,44, das dem 6β-H eines Lactons zugeordnet werden muss, da es seinerseits mit einem verbreiterten Doppeldublett bei 2,49 koppelt, das Kopplungspartner der Methylenprotonen ist und somit dem 7α-H zuzuordnen ist. Bei Einstrahlung auf das Methyldublett bei 1,55 wird das olefinische Dublett bei 4,84 schärfer. Damit ist gezeigt, dass es sich um die Methylgruppe an C-4 handelt und dass die Methylgruppe an C-10 als Carboxylgruppe vorliegt, die mit Glucose verestert ist. Der deutliche Unterschied in der chemischen Verschiebung der Signale für 2-H zeigt, daß **5** bzw. **6** in der für Costunolid angenommenen Konformation (beide Methylgruppen nach oben) vorliegt. Die Hydrolyse von **5** ergibt neben D-Glucose eine Säure, bei der es sich nach dem ^{1}H NMR-Spektrum nur um **9** handeln kann (s. Tabelle 2). Mit Diazomethan erhält man daraus entsprechend einen Methylester, wobei zusätzlich Addition an die Methylendoppelbindung zum Pyrazolin **11** erfolgt. Wie dessen ^{1}H NMR-Spektrum zeigt (s. Tabelle 2), erfolgt die Addition nur von der β-Seite, da nur so das 6β-H in dem Deshieldingbereich der Azogruppe liegt, was aus der Lage dieses Signals im Spektrum von **11** zu ersehen ist.

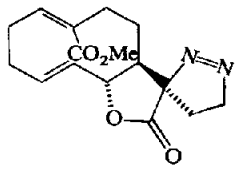
Tabelle 2. ^{1}H NMR-Daten von **6**, **8**, **9** und **11** ($CDCl_3$, 270 MHz)

	6	**8**	**9**	**11**
1-H	*dd* 5,73	*dd* 5,72	*dd* 5,65	*d(br)* 5,62
2-H	*m* 3,24	*m* 3,22	*m* 3,28	*m* 3,34
2'-H	*m* 2,29	*m* 2,3	*m* 2,3	*m* 2,40
3-H	*m* 2,3–2,0	*m* 2,1	*m* 2,3–2,0	
5-H	*d(br)* 4,84	*d(br)* 4,92	*d(br)* 4,87	*d(br)* 4,91
6β-H	*dd* 4,44	*dd* 4,45	*dd* 4,55	*dd* 5,60
7α-H	*dd(br)* 2,49		*dd(br)* 2,52	*m* 2,29
8-H	*m* 1,70		*m* 2,0	*m* 1,85
8'-H	*m* 2,0			*m* 2,3
9-H	*m* 2,11		*m* 2,13	
9'-H	*dd(br)* 2,87		*dd(br)* 2,87	*m* 2,81
13-H	*d* 6,21	*d* 1,20	*d* 6,21	*m* 1,85
13'-H	*d* 5,47		*d* 5,45	*ddd* 1,45
15-H	*d* 1,55	*d* 1,58	*d* 1,58	*d* 1,68
1'-H	*d* 5,69	*d* 5,68	—	—
2'-H	*dd* 5,18	*dd* 5,18	—	—
3'-H	*dd* 5,21	*dd* 5,20	—	—
4'-H	*dd* 5,08	*dd* 5,08	—	—
5'-H	*ddd* 3,88	*ddd* 3,88	—	—
$6'_1$-H	*dd* 4,20	*dd* 4,20	—	—
$6'_2$-H	*dd* 4,05	*dd* 4,04	—	—
OAc	*s* 2,00	*s* 2,00	—	—
	s 1,97	*s* 1,97	—	—
	s 1,95	*s* 1,96	—	—
	s 1,92	*s* 1,91	—	—

J (Hz): 1.2 = 11; 1.2' = 4; 5.6 = 10; 6.7 = 9; 7.8 = 10; 7.8' = 3; 7.13 = 3,5; 7.13' = 3; bei **6** und **8**: 1'.2' = 8; 2'.3' = 9; 3'.4' = 4'5' = 10; 5'.$6'_1$ = 4.5; 5'.$6'_2$ = 13; bei **11**: 16-H *ddd* 4,81 (*J* = 18; 9,5; 5); 16'-H *ddd* 4,64 (*J* = 18; 10; 7,5); OMe 3,70.



9 X = =CH_2
10 X = H, Me



11

Auch das ^{13}C NMR-Spektrum von **5** ist mit der angenommenen Struktur gut vereinbar (s. Tabelle 3). Im nicht entkoppelten Spektrum erkennt man, dass die beiden Carbonyl-C-Atome eine unterschiedliche Umgebung besitzen. Das Doppeldublett bei 172,7 ppm dürfte dem C-12 ($J_{C\text{-}12,\,13\text{-}H}$) und das Signal bei 169,8, das ein verbreitertes Dublett ist, daher dem C-14 zuzuordnen sein. Die Signale der C-Atome des Zuckerrestes liegen gegenüber denen einfacher Glucopyranoside etwas verschoben, was auf Effekte der besonderen räumlichen Umgebung zurückgeführt werden kann. Nicht gesichert sind die Zuordnungen der Signale der tertiären olefinischen C-Atome, jedoch lässt auch das ^{13}C-Spektrum keine andere Struktur zu, insbesonders wenn man es mit dem von Costunolid vergleicht (s. Tabelle 3). Die ^1H NMR-Signale von **8** sind weitgehend identisch mit denen von **6**. Die Stereochemie an C-11 ist jedoch nicht gesichert, da das betreffende Signal für 11-H durch andere Signale überlagert wird. Wahrscheinlich liegt jedoch die gleiche Stereochemie wie bei **1** und **3** vor. **5** und **6** sind ungewöhnlich instabil, so dass sich bereits beim Stehen in Lösung von Gemischen von **5** und **7** bzw. **6** und **8** jeweils die Dihydroverbindungen scheinbar anreichern. Auch die frisch extrahierten oberirdischen Teile

Tabelle 3. ^{13}C NMR-Daten von **5** und Costunolid (CD_3OD, 25,2 MHz)

	5			Costunolid
	ppm	multipliziert*	*J* (Hz)	(ppm)
C-1	149,7	*d(br)*	150	128,6
C-2	27,6†	*t(br)*	130	27,6†
C-3	39,9‡	*t(br)*	127	40,3‡
C-4	141,8§	*d(br)*	8	141,9§
C-5	127,2	*d(br)*	155	127,9
C-6	83,8	*dd*	145,3	83,7
C-7	51,1	*d(br)*	*ca* 130¶	51,1
C-8	31,3†	*t(br)*	120	29,1†
C-9	37,2‡	*t(br)*	130	42,0‡
C-10	131,9	*s(br)*		142,5§
C-11	144,5§	*s(br)*		138,2
C-12	172,7	*dd*	14,7	172,5
C-13	120,4	*dt*	5,160	120,1
C-14	169,8	*d(br)*	13	16,3
C-15	17,3	*q(br)*	130	17,4
C-1′	95,3	*dd*	165,4	—
C-2′	73,9	*d*	145	—
C-3′	78,3‖	*d*	140	—
C-4′	71,0	*d*	145	—
C-5′	78,7‖	*d*	140	—
C-6′	62,3	*t*	143	—

* Gated decoupling.
†–‖ Evtl. austauschbar.
¶ Unsicher, durch Lösungsmittelsignale überdeckt.

ergeben **5** sowie *p*-Hydroxyphenylessigsäure. Wir möchten die den Glucosiden **5** und **7** zugrunde liegenden Säuren *Taraxinsäure* bzw. 11.13-*Dihydrotaraxinsäure* nennen. Verbindungen vom Typ **5** sind offenbar noch nicht bekannt. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um entscheiden zu können, ob diesen Verbindungen chemotaxonomische Bedeutung zukommt. Bisher sind aus der Tribus Cichorieae nur sporadisch verschiedene Typen von Sesquiterpenlactonen isoliert worden [9].

EXPERIMENTELLES

IR: KBr, CCl_4 bzw. $CHCl_3$; ^1H NMR: 270 MHz, TMS als innerer Standard; ^{13}C NMR: 25,2 MHz, TMS als innerer Standard; MS: 70 eV, Direkteinlass; optische Rotation: MeOH.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus getrocknetem Wurzelmaterial. 5 kg gepulverte Droge (Radix Taraxaci) extrahierte man mit 80 proz. MeOH (Utra-Turrax) bei RT. Die i. Vak. eingeengten Lösungen wurden portionsweise mit Petrol ausgeschüttelt. Die wässrige Phase extrahierte man mehrfach mit Ethylacetat. Nach Eindampfen i. Vak. erhielt man 50,25 g eines zähen Öls, das auf 50,25 g Celite mit wenig MeOH aufgezogen wurde (eingedampft i. Vak.). Das erhaltene Pulver gab man auf eine Säule mit 800 g Si gel und eluierte mit CH_2Cl_2–MeOH, 9:1. Man erhielt nacheinander 1,40 g ψ-Taraxasterolacetat, 1,07 g β-Sitosterin, 2,4 g β-Sitosterin-β-D-glucopyranosid, 9,52 g einer Fraktion, die **1**, **5** und **7** enthielt (*A*) und 14,3 g einer Fraktion, die **3** enthielt (*B*). *A* und *B* wurden zunächst an 200 g Si gel (CH_2Cl_2–MeOH, 9:1) und anschliessend an Al_2O_3 (neutral) (EtOH–H_2O, 1:1) erneut aufgetrennt. Man erhielt so aus der Fraktion *A* 200 mg **1** sowie 613 mg **5** und **7** (Verh. *ca* 5:1, Trennung durch HPLC, Säule: Lichrosorb RP 8, MeOH). Analog erhielt man aus der Fraktion *B* 300 mg **3**.

Isolierung von **5** *aus oberirdischen Teilen.* 6 kg Stengel (gesammelt im Mai 1979 in Berlin) wurden frisch zerkleinert und mit 80 proz. MeOH wie oben extrahiert und analog weiter aufgearbeitet. Man erhielt schliesslich 60 mg *p*-Hydroxyphenylessigsäure und 625 mg **5** nach einmaliger SC des Ethylacetat-Extrakts (CH_2Cl_2–MeOH, 9:1).

4α.15.11β.13-*Tetrahydroridentin B* (**1**). Farblose Kristalle, Schmp.: 141–142° (Ether–Petrol), IR (KBr) cm^{-1}: 3400 (OH), 1775 (γ-Lacton); MS: M^+ *m/e* 268,167 (5%) ($C_{15}H_{24}O_4$); $-H_2O$ 250 (4); $-CO$ 240 (10); 250 $-H_2O$ 232 (6); 121 (100). 5 mg **1** erwärmte man 1 hr in 0,5 ml Ac_2O auf 70°. Nach Abdampfen i. Vak. reinigte man durch DC (Ether–Petrol, 3:1) und erhielt 3 mg **2**, farbloses Öl, IR cm^{-1}: 1790 (γ-Lacton), 1747, 1240 (OAc); MS: M^+ *m/e* 352 (0,01%); $-HOAc$ 292,167 (1) ($C_{17}H_{24}O_4$); 292 $-$Keton 250 (9); 250 $-H_2O$ 232 (65); 232 $-$Me 217 (13); $MeCO^+$ 43 (100). CD(Dioxan): $\Delta\varepsilon_{215}+2{,}45$.

Taraxacolid-[1′-O-β-D-*Glucopyranosid*] (**3**). Farbloses, amorphes Produkt, das zur weiteren Reinigung acetyliert wurde. 10 mg **3** in 1 ml $CHCl_3$ wurden mit 10 mg 4-Dimethylaminopyridin und 0,05 ml Ac_2O 24 hr bei RT stehengelassen. Nach DC (Toluol–Aceton, 10:1) erhielt man 8 mg **4**, farblose Kristalle, Schmp.: 192° (CH_2Cl_2–MeOH). MS: M^+ *m/e* 596 (0,02%) ($C_{29}H_{40}O_{13}$) $-HOAc$ 536 (0,03); $-C_{15}H_{21}O_4$ 331 (4); 249,149 (100) ($C_{15}H_{21}O_3$); 249 $-H_2O$ 231 (22). CD (Dioxan): $\Delta\varepsilon_{290}=+0{,}492$.

*Taraxinsäure-*1′-O-β-D-*Glucopyranosid* (**5**). Farblose Kristalle, Schmp.: 84–86° (MeOH–CH_2Cl_2); IR (KBr): cm^{-1}: 3400 (OH), 1755 (Lacton), 1730 (CO_2R), 1635 (C=C); MS: M^+ *m/e* –; $-C_6H_{10}O_5$ 262,120 (2%) ($C_{15}H_{18}O$); $-H_2O$ 244

(2); 244 $-CO$ 216 (6); $C_3H_7^+$ 43 (100). $[\alpha]_D^{22} = -58°$ ($c = 0{,}1$, MeOH); UV (MeOH) nm: 212. 30 mg **5** acetylierte man wie oben. Das Reaktionsprodukt gab mit wenig MeOH farblose Kristalle, Schmp.: 142–144°. IR cm^{-1}: 1735 (Lacton, OAc), 1730 (CO_2R); MS: M^+ *m/e* 592 (0,1%) ($C_{29}H_{36}O_{13}$); $-C_{15}H_{17}O_4$; 331 Keten 289; 331 $-HOAc$ 271; $C_{15}H_{18}O_4$ 262; 262 $-{}^{\cdot}Me$ 247; 272 $-$Keten 229; 271 $-HOAc$ 211; 211 $-$Keten 169.

11,13-*Dihydro-Taraxinsäure*-1′-O-β-D-*Glucopyranosid* (**7**). Nicht frei von **5** erhaltene Kristalle, Schmp.: 84–86°. IR (KBr) cm^{-1}: 3400 (OH), 1755 (Lacton), 1730 (CO_2R), 1635 (C=C). MS: M^+ *m/e*–; $-C_6H_{10}O_5$ 264,136 (10%) ($C_{15}H_{20}O_4$).

Tetraacetat (**8**). Dargestellt wie oben, im Gemisch mit **6** (*ca* 1:1), MS: M^+ *m/e* 594 ($C_{29}H_{38}O_{13}$); $-C_{15}H_{19}O_4$ 331; $C_{15}H_{20}O_4$ 264; ^1H NMR s. Tabelle 2.

Enzymatische Spaltung von (**5**). 30 mg **5** in 35 ml NaOAc-Pufferlösung (P_H 5,5) suspendiert versetzte man mit 6 mg β-Glucosidase, erwärmte kurz auf 50° und ließ 24 hr bei RT stehen. Man extrahierte 5 × mit je 20 ml $CHCl_3$ und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (CH_2Cl_2–Aceton, 4:1). Man erhielt 4 mg **9**, zähes, farbloses Öl, IR ($CHCl_3$) cm^{-1}: 3600–2400, 1690 ($C{=}CCO_2H$), 1760 (γ-Lacton), 1635 (C=C); MS: M^+ *m/e* 262,121 (5%) ($C_{15}H_{18}O_4$); $-{}^{\cdot}Me$ 247 (8); $-H_2O$ 244 (6); 244–CO 216 (30); $C_7H_7^+$ 91 (81); $C_3H_5^+$ 41 (100). Die wassrige Phase ergab D-Glucose, die auch bei der Hydrolyse von **3** erhalten wurde. 3 mg **9** in 0,1 ml MeOH versetzte man mit überschüssigem Diazomethan in Ether. Nach 15 min wurde eigedampft und aus $CHCl_3$–Ether kristallisiert. Man erhielt 2 mg **11**, farblose Nadeln, Schmp.: 187° (Zers., N_2-Abspaltung). MS: M^+ *m/e* 318,158 (1%) ($C_{17}H_{22}O_4N_2$); $-N_2$ 290 (17); 290 $-HCO_2Me$ 230 (100).

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wie für die Förderung dieser Arbeit, M. K. der Firma Kneipp-Heilmittel-Werk Würzburg, für ein Doktorandenstipendium.

LITERATUR

1. Burrows, S. und Simpson, J. C. E. (1938) *J. Chem. Soc.* 2042.
2. Power, F. B. und Browning, H. (1914) *J. Chem. Soc.* **105,** 1829.
3. Kern, W. und Haselbeck, W. (1939) *Arch. Pharm.* **277,** 1942.
4. Kasprzyk, Z. und Pyrek, J. (1967) *Rocz. Chem.* **41,** 201.
5. Cadosch, H., Voegeli, V., Ruedi, P. und Eugster, C. H. (1978) *Helv. Chem. Acta* **61,** 783.
6. Hegnauer, R. (1964) *Chemotaxonomie der Pflanzen*, Bd. III. Birkhäuser, Basel.
7. Power, F. B. und Browning, H. (1912) *J. Chem. Soc.* **101,** 2411.
8. Barrera, J. B., Breton, J. L., Fajando, M. und Gonzales, A. G. (1967) *Tetrahedron Letters* 3475.
9. Gonzales, A. G. (1977) *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. L., eds.) S. 1082. Academic Press, London.