

## PTEROSIN-DERIVATE AUS DER FAMILIE PTERIDACEAE\*

TAKAO MURAKAMI†, TOSHIKO SATAKE†, KATSUMI NINOMIYA†, HIDEKI IIDA†, KAZUHIKO YAMAUCHI†,  
NOBUTOSHI TANAKA†, YASUHISA SAIKI‡ und CHIU-MING CHEN§

(Eingegangen am 18 October 1979)

† Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science University of Tokyo, Funakawara-Machi, Shinjuku-Ku, Tokyo, 162, Japan;

‡ Department of Pharmaceutical Sciences, Kobe Gakuin University, Arise, Igawatani-Machi, Tarumi-Ku, Kobe, 673, Japan;

§ Department of Chemistry, National Tsing Hua University, Kuang Fu Road, Hsinchu, Taiwan, China

**Key Word Index**—*Pteris setuloso-costulata*; *Coniogramme japonica*; *Histiopteris incisa*; *Cibotium barometz*; ferns; Pteridaceae; new pterosins; new pterosides; indanones.

**Abstract**—The investigation of four pteridaceous ferns afforded, in addition to known pterosins, six new pterosins and three new pterosides. The structures are elucidated mainly by spectroscopic methods.

In Fortsetzung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen von Filices haben wir jetzt vier Vertreter der Familie Pteridaceae, *Pteris setuloso-costulata* Hayata, *Coniogramme japonica* (Thunb.) Diels, *Histiopteris incisa* (Thunb.) J. Sm. und *Cibotium barometz* (L.) J. Sm. auf ihre Inhaltsstoffe untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass alle Pterisin-Derivate (Sesquiterpene des Illudoid-Typs) [1] enthalten.

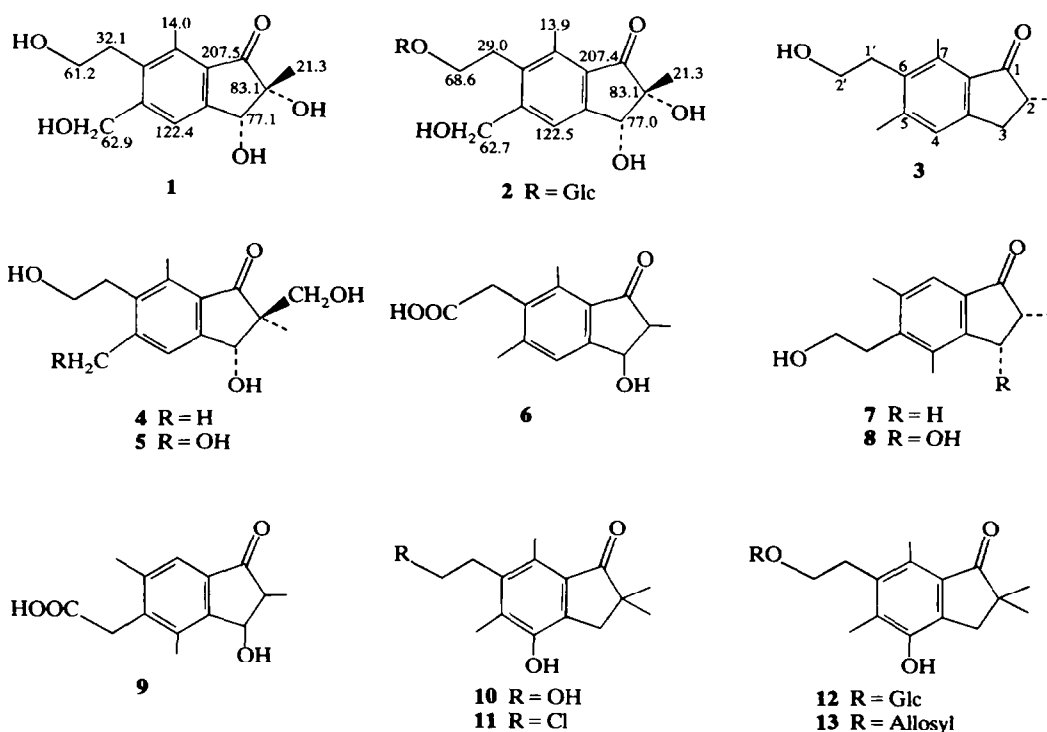
Die oberirdischen Teile von *P. setuloso-costulata* ergeben (2*R*)-Pterisin B (3), Pterisin N und *trans*-(2*S*, 3*S*)-Pterisin C-3-*O*- $\alpha$ -L-arabinosid [2] sowie *trans*-(2*S*, 3*S*)-Pterisin C-3-*O*- $\beta$ -D-glukosid [3], ein neues Pterosid (Pterisin-Glykosid), das wir Setulosopterosid (2) nennen möchten. Das Glykosid zeigt die für Pterisin-Derivate charakteristische UV- und Massen-Spektren und die enzymatische Hydrolyse lieferte D-Glukose und das Aglykon (1 Setulosopterosin), dessen <sup>1</sup>H NMR-Spektrum (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) zum Teil von demjenigen des Pterisin B (3) abweicht. Die Tieffeldverschiebung des Signals der 2-Methylgruppe (1.80) lässt das Vorliegen einer Hydroxygruppe an C-2 vermuten und ein Singulett bei 5.68 entspricht dem Proton am OH-tragenden C-3. 1 ergab mit Aceton und wasserfreiem CuSO<sub>4</sub> ein Acetonid, was die *cis*-Stellung der beiden Hydroxygruppen an C-2 und C-3 erfordert. Weiter erscheint nur ein einziges Singulett im Bereich der aromatischen Methylprotonen und dafür das Singulett bei 5.23 einer Hydroxymethylengruppe, was zeigt, dass eine Hydroxygruppe an die Methylgruppe an C-5 eingeführt ist. Aus CD-Daten folgt die (3*R*)-Konfiguration [4]. Damit kommt Setulosopterosin die *cis*-(2*R*, 3*R*)-Konfiguration zu.

Die Kopplungskonstante ( $J = 8$  Hz) des anomeren Protons zeigt die  $\beta$ -glykosidische Verknüpfung und die <sup>13</sup>C NMR-Signallagen der Kohlenstoffatome der Seitenkette stimmen gut überein mit den nach den üblichen Glykosidationsverschiebungsregeln zu erwartenden. Also ist D-Glukose mit der Hydroxygruppe der Seitenkette  $\beta$ -glykosidisch verbunden und Setulosopterosid kommt die Struktur 2 zu.

Die oberirdischen Teile von *C. japonica* liefern neben Pterisin D, *epi*-Pterisin L (4) und Pterisin X [5] ein neues Pterisin-Derivat, das wir Pterisin Y nennen möchten. Pterisin Y (5), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, ergab ein Tetraacetat und zeigt die für Pterisin-Derivate charakteristischen UV- und Massen-Spektren. Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) findet sich wieder nur ein einziges Signal (3H, s) bei 2.83 im Bereich der aromatischen Methylprotonen und dafür ein Singulett (2H) bei 5.18 einer Hydroxymethylengruppe, was weist darauf hin, dass sich eine Hydroxymethylengruppe an C-5 befindet. Das Spektrum ist analog demjenigen des *epi*-Pterisin L. Die CD-Maxima zeigen die (3*R*)-Konfiguration [4]. Bei der Einwirkung der Phenylborsäure bildet Pterisin Y, wie *epi*-Pterisin L, kein Phenylboronat [6]. Also stehen die Hydroxymethylengruppe an C-2 und die Hydroxygruppe an C-3 in *trans*-Anordnung und Pterisin Y kommt (2*S*, 3*R*)-Konfiguration, d.h., die Struktur 5 zu.

Die oberirdischen Teile von *H. incisa* enthalten neben (2*R*)-Pterisin B, (2*R*)-Pterisin F, (2*R*)-Pterisin E, (2*S*, 3*S*)-Pterisin C und (2*R*, 3*S*)-Pterisin J ein neues Pterisin-Derivat, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, vom Schmp. 145°, das wir Histiopterisin A (6) nennen möchten. Die <sup>1</sup>H NMR-Daten sind mit der Struktur 6 vereinbar, wobei die absolute Konfiguration aus Substanzmangel offen bleibt. Ausserdem wurden drei Isopterosin-Derivate [7], Isopterosin B (7), Isopterosin C (8) und Isohistiopterisin A (9), isoliert, die ebenfalls die für Pterisin-Derivate charakteristischen UV- und

\* 25. Mitt. in der Serie "Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen von Filices". 24. Mitt. Tanaka, N., Maehashi, H., Saito, S., Murakami, T., Saiki, Y., Chen, C.-M. und Iitaka, Y. 1979) *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* 27, 2874.



Massen-Spektren zeigen. In den  $^1\text{H}$  NMR-Spektren der Pteridin-Derivate liegt das Signal der einen aromatischen Methylgruppe bei tieferen Feldern als die andere, bedingt durch den Deshielding-Effekt der Ketogruppe. Die Differenz zwischen den beiden Signalen beträgt etwa 0.25 ppm, während sie bei den Isopterosin-Derivaten nur 0.1 ppm beträgt. Dafür ist das eine aromatische Protonensignal zu tieferen Feldern verschoben als das bei den Pteridin-Derivaten [7]. Die (2*R*)-Konfiguration des Isopterosin B ergibt sich aus den CD-Daten und es kommt ihm die Struktur 7. Die (3*S*)-Konfiguration des Isopterosin C ergibt sich ebenfalls aus den CD-Daten. Andererseits folgt aus den  $^1\text{H}$  NMR-Daten, dass es sich dabei um ein Gemisch der 2,3-*cis*- und 2,3-*trans*-Isomeren im Verhältnis von 2:1 handelt. Also kommt dem 2,3-*cis*-Isomeren (2*R*,3*S*)-Konfiguration und die Struktur 8 zu. Bei Isohistiopterosin A sind die spektralen Daten nur mit der Struktur 9 vereinbar, wobei die Stereochemie nicht angegeben werden kann.

Die oberirdischen Teile von *C. barometz* enthalten neben Onitin (10) [8] zwei neue Glykoside, bei denen es sich um Onitin-2'-*O*- $\beta$ -D-glukosid (12) und Onitin-2'-*O*- $\beta$ -D-allosid (13) handelt, sowie ein weiteres Pteridin-Derivat, das wir Pteridin R (11) nennen möchten. Die  $^1\text{H}$  NMR-Daten und das Fragmentierungsverhalten im Massenspektrometer sprechen für die Struktur 11. Das mit Thionylchlorid erhaltene chlorierte Produkt des Onitins stimmt in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Pteridin R über. D-Allose kommt in Glykosiden höherer Pflanzen sehr selten und unseres Wissens bisher in Asiaticalin (Kämpferol-3-*O*- $\beta$ -D-allosid) aus *Osmunda asiatica* Ohwi [9] und in 1-(2,4,6-Trimethoxybenzol)-3-hydroxybutan-1-on-3-*O*- $\beta$ -D-allosid aus *Arachinoides standishii* Ohwi [10] vor.

## EXPERIMENTELLES

Die  $^1\text{H}$  NMR- und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3$ -soweit nicht anders vermerkt- mit TMS als innerer Standard und die Massenspektren mit einem Hitachi-RMU-7M-Massenspektrometer mit Direkteinlass-System (Ionisationsenergie 70 eV) aufgenommen. Zur Gaschromatographie wurde ein Shimadzu-Gerät GC-4BM mit Flammenionisationsdetektor (Glas-Kolonne, 2 m  $\times$  5 mm (i.d.)), 1.5% SE-30 auf Chromosorb W, Kolonnen-Temperatur 170°, Trägergas:  $\text{N}_2$ , Durchflussgeschwindigkeit: 40 ml/min, Detektor-Temp. 225°) benutzt. Zur DCCC (Droplet Counter Current Chromatography) benutzt man 200 Glaskolonnen (60 cm  $\times$  2.4 mm (i.d.)), die miteinander mit Teflon-Röhrchen (0.5 mm (i.d.)) verbunden sind, die obere Schicht des Lösungsmittelsystems  $\text{CHCl}_3$ -MeOH- $\text{H}_2\text{O}$  (4:4:3)) bildet die mobile Phase und die untere die stationäre. Flussgeschwindigkeit: 20 ml/stde. Die Eluate wurden in Fraktionen zu je 1 ml aufgefangen.

**Isolierung der Inhaltsstoffe.** Die lufttrockenen oberirdischen Pflanzenteile wurden mit MeOH extrahiert und die Extrakte an Aktivkohle mit MeOH säulenchromatographisch getrennt. Die Eluate wurden zunächst grob durch Säulenchromatographie (Kieselgel) mit  $\text{CHCl}_3$  bei zunehmendem MeOH-Zusatz und weiter durch Dünnschichtchromatographie (Kieselgel GF 254) oder durch DCCC getrennt. Bereits bekannte Verbindungen wurden durch Vergleich der UV-,  $^1\text{H}$  NMR- und Massen-Spektren mit denen authentischer Substanzen identifiziert. Die isolierten Verbindungen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben.

*Pteris setuloso-costulata* Hayata wurde im November 1977 im Berg Alishan, Taiwan, China gesammelt. 300 g oberirdische Teile ergaben 7 mg (2*R*)-Pteridin B, 3 mg Pteridin N, 20 mg (2*S*,3*S*)-Pteridin C-3-*O*- $\alpha$ -L-arabinosid, 20 mg

(2S, 3S)-Pterisin C-3-O- $\beta$ -D-glukosid und 30 mg Setulosop-  
terosid (2).

*Coniogramme japonica* (Thunb.) Diels wurde im Juli 1978  
in Owase/Mie Präfektur, Japan gesammelt. 1400 g oberir-  
dische Teile ergaben 19 mg Pterisin D, 35 mg epi-Pterisin L  
(4), 12 mg Pterisin X und 20 mg Pterisin Y (5).

*Histiopertis incisa* (Thunb.) J. Sm. wurde im Juli 1977 auf  
der Insel Yaku/Kagoshima Präfektur, Japan gesammelt.  
535 g oberirdische Teile ergaben 80 mg (2R)-Pterisin F,  
5 mg (2R, 3S)-Pterisin J, 6 mg (2R)-Pterisin B, 20 mg (2R)-  
Isopterosin B (7), 25 mg (2R)-Pterisin E, 5 mg (2S, 3S)-  
Pterisin C, 30 mg (2R, 3S)-Isopterosin C (8), 4 mg Pterisin  
L, 5 mg Histiopertisin A (6) und 3 mg Isohistiopertisin A  
(9).

*Cibotium barometz* (L.) J. Sm. wurde im August 1975 auf  
der Insel Okinoerabu/Kagoshima Präfektur, Japan gesam-  
melt. 330 g oberirdische Teile ergaben 35 mg Pterisin R  
(11), 80 mg Onitin (10), 250 mg Onitin-2'-O- $\beta$ -D-glukosid  
(12) und 42 mg Onitin-2'-O- $\beta$ -D-allosid (13).

*Setulosopertisid* (2). Farbloses Öl.  $[\alpha]_D^{25} + 30.6^\circ$  (c 2.55,  
MeOH). UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 217 (4.42), 259 (4.10), 306  
(3.33). MS:  $m/e$  266 ( $M^+ - C_6H_{10}O_5$ ), 248 (266 -  $H_2O$ ), 217  
(248 -  $CH_2OH$ ).  $^1H$  NMR (100 MHz,  $C_5D_5N$ ):  $\delta$  1.82 (3H,  
s), 2.78 (3H, s), 4.93 (anom. H, 1H, d,  $J = 7$  Hz), 3.28 (2H, t,  
 $J = 8$  Hz), 3.80-4.60 (8H, m), 5.18 (2H, s), 5.72 (1H, s),  
8.24 (1H, s).

**Enzymatische Hydrolyse von 2.** 15 mg 2 wurden in 5 ml  
Acetat-Puffer-Lösung (pH 4.7) gelöst und nach Zusatz von  
40 mg  $\beta$ -Glukosidase 96 stdn. bei  $36^\circ$  stehengelassen. Die  
Reaktionslösung wurde dann mit EtOAc ausgezogen, mit  
 $H_2O$  gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Abdestil-  
lieren des Lösungsmittels blieb ein schwach brauner  
Rückstand zurück, der durch  $DC(CHCl_3 - MeOH, 5:1)$   
gereinigt wurde. Die wässrige Schicht lieferte D-Glukose, die  
als Trimethylsilyläther durch GLC nachgewiesen wurde.

*Setulosopertisin* (1). Farbloses Öl.  $[\alpha]_D^{20} + 64.0^\circ$  (c 1.25,  
MeOH). UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 214 (4.49), 259 (4.06), 305  
(3.27).  $^1H$  NMR (100 MHz,  $C_5D_5N$ ):  $\delta$  1.80 (3H, s), 2.86  
(3H, s), 3.24 (2H, t,  $J = 8$  Hz), 4.04 (2H, t,  $J = 8$  Hz), 5.23  
(2H, s), 5.68 (1H, s), 8.42 (1H, s). CD:  $[\theta]_{340}^{18} + 10.409$   
(c 0.002, MeOH).

*Pterisin Y* (5). Farbloses Öl.  $[\alpha]_D^{15} + 62.2^\circ$  (c 1.35, MeOH).  
UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 216 (4.44), 259 (4.08), 305 (3.27).  
MS:  $m/e$  280 ( $M^+$ ), 262 ( $M^+ - H_2O$ ), 249 ( $M^+ - CH_2OH$ ).  
 $^1H$  NMR (100 MHz,  $C_5D_5N$ ):  $\delta$  1.44 (3H, s), 2.83 (3H, s),  
3.21 (2H, t,  $J = 7$  Hz), 4.00 (2H, t,  $J = 7$  Hz), 4.05 (1H, d,  
 $J = 10$  Hz), 4.42 (1H, d,  $J = 10$  Hz), 5.18 (2H, s), 6.07 (1H,  
s), 8.38 (1H, s). CD:  $[\theta]_{330}^{15} + 14.280$  (c 0.002, MeOH). 4 mg  
5 wurden in Benzol mit 2 mg Phenylborsäure unter Rückfluss  
erhitzt, dabei durch  $DC(CHCl_3 - MeOH, 10:1)$  die Umset-  
zung überprüft wurde.

*Histiopertisin A* (6). Farblose Nadeln vom Schmp. 145-  
151°. Kristallisiert aus EtOAc-Hexan.  $[\alpha]_D^{20} + 1.7^\circ$  (c 0.53,  
MeOH). UV  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 217 (4.51), 261 (4.12), 301  
(3.36). MS:  $m/e$  248.1035 (ber. für  $C_{14}H_{16}O_4$ ,  
248.1048); 248 ( $M^+$ , 100%), 233 ( $M^+ - Me$ , 65%), 231  
( $M^+ - OH$ , 12%), 203 ( $M^+ - COOH$ , 41%). IR:  
 $\nu_{\max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 3600-3000, 1705, 1695, 1600.  $^1H$  NMR  
(100 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta$  1.32 (3H, d,  $J = 8$  Hz), 2.45 (3H, s),  
2.63 (3H, s), 3.78 (2H, s), 7.40 (1H, s). CD:  $[\theta]_{322}^{15} + 19.840$   
(c 0.002, MeOH).

(2R)-Isopterosin B (7). Farblose Platten vom Schmp. 100-  
101°. Kristallisiert aus Benzol-Hexan.  $[\alpha]_D^{20} + 2.7^\circ$  (c 0.75,  
 $CHCl_3$ ). UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 215 (4.50), 263 (4.21), 307  
(3.55). MS:  $m/e$  218.1290 (ber. für  $C_{14}H_{18}O_2$ ,  
218.1307); 218 ( $M^+$ , 43%), 203 ( $M^+ - Me$ , 7%), 187 ( $M^+ -$

$CH_2OH$ , 100%). IR:  $\nu_{\max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 3420, 1680, 1600.  $^1H$  NMR  
(100 MHz):  $\delta$  1.31 (3H, d,  $J = 7$  Hz), 2.35 (3H, s), 2.44 (3H,  
s), 3.08 (2H, t,  $J = 8$  Hz), 3.15-3.35 (2H, m), 3.80 (2H, t,  
 $J = 8$  Hz), 7.44 (1H, s). CD:  $[\theta]_{322}^{15} + 1090$  (c 0.002, MeOH).

*Isopterosin C*. Farblose Nadeln vom Schmp. 148-150°. Kristallisiert aus EtOAc-Hexan.  $[\alpha]_D^{20} + 83.2^\circ$  (c 1.25,  
MeOH). UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 215 (4.53), 263 (4.20), 302  
(3.39). MS:  $m/e$  234.1263 (ber. für  $C_{14}H_{18}O_3$ ,  
234.1256); 234 ( $M^+$ , 90%), 219 ( $M^+ - CH_3$ , 100%), 203  
( $M^+ - CH_2OH$ , 48%). IR:  $\nu_{\max}^{KBr}$   $cm^{-1}$  3350, 1705, 1600.  
 $^1H$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3 + CD_3OD$ ):  $\delta$  1.28 ( $3H \times \frac{2}{3}$ , d,  
 $J = 8$  Hz), 1.32 ( $3H \times \frac{1}{3}$ , d,  $J = 8$  Hz), 2.44 (3H, s), 2.52 (3H,  
s), 2.74 (1H, q,  $J = 7$  Hz), 3.04 (2H, t,  $J = 8$  Hz), 3.70 (2H, t,  
 $J = 8$  Hz), 4.92 ( $1H \times \frac{2}{3}$ , d,  $J = 3$  Hz), 5.35 ( $1H \times \frac{2}{3}$ , d,  $J =$   
7 Hz), 7.40 (1H, s). CD:  $[\theta]_{325}^{15} + 20.358$  (c 0.002, MeOH).

*Isohistiopertisin A* (9). Farbloses Öl. UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ):  
212 (4.34), 261 (3.97), 305 (3.20).  $^1H$  NMR (60 MHz):  $\delta$   
1.34 (3H, d,  $J = 7$  Hz), 2.41 (3H, s), 2.50 (3H, s), 3.78 (2H,  
s), 4.90 (1H, d,  $J = 3$  Hz), 7.35 (1H, s).

*Pterisin R* (11). Farblose Nadeln vom Schmp. 199.5-200°. UV  
 $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 234 (4.36), 270 (4.05), 324 (3.55).  $^1H$  NMR  
(100 MHz,  $CCl_4 - CD_3OD$ ):  $\delta$  1.18 (6H, s), 2.32  
(3H, s), 2.57 (3H, s), 2.78 (2H, s), 3.23 (2H, m), 3.42 (2H,  
m). MS:  $m/e$  266.1097 (ber. für  $C_{15}H_{19}O_2Cl$ , 266.1073);  
266 ( $M^+$ , 100%), 268 ( $M^+ + 2$ , 31%), 253 (33%), 251 ( $M^+ -$   
Me, 77%), 231 ( $M^+ - Cl$ , 71%), 217 ( $M^+ - CH_2Cl$ , 80%).

*Onitin-2'-O- $\beta$ -D-glukosid* (12). Farblose Nadeln vom  
Schmp. 178-180° (Zers.). Kristallisiert aus MeOH- $H_2O$ .  
 $[\alpha]_D^{25} - 17.7^\circ$  (c 2.3, MeOH). UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 232  
(4.45), 271 (4.21), 324 (3.71). MS:  $m/e$  410.1947 (ber.  
für  $C_{21}H_{30}O_8$ , 410.1940).  $^1H$  NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta$   
1.05 (6H, s), 2.21 (3H, s), 2.45 (3H, s), 2.69 (2H, s), 2.86  
(2H, t,  $J = 8$  Hz), 3.56 (2H, t,  $J = 8$  Hz), 4.25 (anom. H, 1H,  
d,  $J = 7$  Hz).

**Pentaacetat von 12.** Farbloses Öl. 12 wurde mit Pyridin  
und  $Ac_2O$  acetyliert und in üblicher Weise aufgearbeitet.  
 $^1H$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.20 (6H, s), 1.97, 2.01,  
2.03, 2.09, 2.23 (je 3H, s), 2.38 (3H, s), 2.66 (3H, s), 2.72  
(2H, s), 3.06 (2H, t,  $J = 8$  Hz), 3.65 (2H, t,  $J = 8$  Hz), 4.52  
(anom. H, 1H, d,  $J = 7$  Hz).

*Onitin-2'-O- $\beta$ -D-allosid* (13). Farbloses Pulver.  $[\alpha]_D^{25} -$   
24.8° (c 2.1, MeOH). UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 231 (4.45), 271  
(4.21), 324 (3.67). MS:  $m/e$  410.1924 (ber. für  
 $C_{21}H_{30}O_8$ , 410.1940).  $^1H$  NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta$  1.17  
(6H, s), 2.34 (3H, s), 2.58 (3H, s), 2.82 (2H, s), 3.08 (2H, t,  
 $J = 8$  Hz), 3.67 (2H, t,  $J = 8$  Hz), 4.70 (anom. H, 1H, d,  
 $J = 7$  Hz).

**Pentaacetat von 13.** Farbloses Öl.  $^1H$  NMR (100 MHz,  
 $CCl_4$ ):  $\delta$  1.20 (6H, s), 1.97, 2.01, 2.10, 2.17, 2.23 (je 3H, s),  
2.38 (3H, s), 2.67 (3H, s), 2.72 (2H, s), 3.07 (2H, t,  
 $J = 8$  Hz), 3.65 (2H, t,  $J = 8$  Hz), 4.76 (anom. Proton, 1H, d,  
 $J = 7$  Hz).

**Enzymatische Hydrolyse von 12.** 12 wurde in gleicher  
Weise wie oben für 2 beschrieben, hydrolysiert. Aus 90 mg  
12 wurden 54 mg Onitin und D-Glukose, die nach Trimethyl-  
silylierung durch GLC nachgewiesen wurde.

**Saure Hydrolyse von 13.** 5 mg 13 wurden in 5 proz. HCl  
6 hr auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zugaben von Wasser  
wurde mit EtOAc ausgezogen. Man erhielt 2 mg Onitin und  
D-Allose, die nach Trimethylsilylierung durch GLC nach-  
gewiesen wurde.

**Chlorierung von 10.** 25 mg Onitin (10) wurden in 3 ml  
 $SOCl_2$  4 hr unter Rückfluss gekocht. Nach  $DC(CHCl_3 -$   
 $MeOH, 20:1)$  erhielt man farblose Kristalle, Schmp. 199-  
200°, die in allen Eigenschaften mit Pterisin R  
übereinstimmen.

## LITERATUR

1. Kuroyanagi, M., Fukuoka, M., Yoshihira, K. und Natori, S. (1979) *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **27**, 592 (dort weitere Lit.).
2. Murakami, T., Tanaka, N. und Chen, C.-M. (1975) *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **23**, 1890.
3. Tanaka, N., Hata, M., Murakami, T., Saiki, Y. und Chen, C.-M. (1976) *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **24**, 1965.
4. Kuroyanagi, M., Fukuoka, M., Yoshihira, K. und Natori, S. (1979) *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **27**, 731.
5. Murakami, T., Taguchi, S., Nomura, Y., Tanaka, N., Satake, T., Saiki, Y. und Chen, C.-M. (1976) *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **24**, 1961.
6. Murakami, T., Wada, H., Tanaka, N., Saiki, Y. und Chen, C.-M. (1980) *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **28**, (unter Druck).
7. Aoyama, K., Tanaka, N., Suzuki, N., Murakami, T., Saiki, Y. und Chen, C.-M. (1977) *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **25**, 2461.
8. Banarji, A., Ramakrishnan, G. und Chadha, M. S. (1974) *Tetrahedron Letters* 1369.
9. Okuyama, T., Hosoyama, K., Hiraga, Y., Kurono, G. und Takemoto, T. (1978) *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **26**, 3071.
10. Tanaka, N., Maehashi, H., Saito, S., Murakami, T., Saki, Y., Chen, C.-M. und Iitaka, Y. (1979) *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **27**, 2874.