

ANTIBIOTICA AUS ALGEN—XVI

POLYHYDROXYPHENYLÄTHER AUS DER PHAEOPHYCEE *HALIDRYS SILIQUOSA*¹

E. SATTLER† und K.-W. GLOMBITZA*

Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität Bonn, BR Deutschland

F. W. WEHRLI

Varian A. G., NMR Applications Laboratory, Zug, Schweiz

und

G. ECKHARDT

Institut für Organische Chemie und Biochemie Bonn, BRD

(Received in Germany 13 September 1976; Received in the UK for publication 7 December 1976)

Abstract—With the aid of preparative layer chromatography several compounds could be isolated from a mixture of acetylated phenols obtained from *Halidrys siliquosa* (L.) Lyngbye. Peracetylated heptafulhalol as well as its deacetylpermethyl derivative were examined by MS, IR, ¹H NMR and ¹³C NMR methods. Other constituents are probably lower members of a homologous series with 6, 5 and 4 phloroglucinol nuclei, respectively. The established building principle is also valid for a "high molecular mass polymer" fraction of acetylated phenols from *Halidrys*. The free phenols have the properties of tannins, and will be denoted phlorotannins.

Einleitung

Halidrys siliquosa enthält wie viele andere Braunalgen erhebliche Mengen phenolischer Substanzen. Von diesen konnte bisher nur Trifuhaloloctaacetat **1**² identifiziert werden. Auf den mit Dichlormethan-Methyläthylketon (85:15) entwickelten DC-Platten konnte aber eine grössere Zahl von Flecken sichtbar gemacht werden: Fleck A (R_f 0,55), Trifuhaloloctaacetat (**1**)²; Fleck B (R_f 0,36); Fleck C (R_f 0,26); Fleck D (R_f 0,15); Fleck E (R_f 0,08). Zwischen diesen Zonen wurden weitere Flecken von sehr schwacher Intensität beobachtet.

Ergebnisse

Anreicherung der Flecken B und C

Die besonders interessierenden Flecken B und C wurden durch wiederholte Chromatographie an Dickschichtplatten aufgetrennt, nachacetyliert und aus Methanol oder Äthanol umgefällt. So konnten von Zone B 20 mg und von C 3.200 mg erhalten werden.

Untersuchung des Fleckes B

Die UV- und IR-Spektren der aus Zone B isolierten Substanz ähneln sehr stark denen des **1**. Die ϵ -Werte der UV-Maxima sind jedoch grösser als bei **1** und im IR-Spektrum tritt eine zusätzliche Bande bei 950 cm⁻¹ auf. Aufgrund dieser Befunde und der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung kann es sich um ein höheres Homologes mit 4 oder 5 aromatischen Ringen handeln.

Zur gleichen Zeit wurden in unserer Arbeitsgruppe von Rösener peracetyliertes Tetra- und Pentafulhalol isoliert,¹ deren Spektren mit denen der Substanz aus Zone

B weitgehend übereinstimmen. Durch die von Rösener erzielte Verbesserung der DC-Auftrennung konnte gezeigt werden, dass die Zone B aus einem Gemisch von zwei Substanzen besteht, bei denen es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um die Peracetyl-derivate von Tetra- und Pentafulhalol handelt. Für eine genaue Untersuchung reichten bisher die isolierten Substanzmengen nicht aus.

Untersuchung von Zone C, MS-Daten

Die UV-, IR- und ¹H NMR-Spektren der Substanz aus Zone C zeigen viele Ähnlichkeiten mit denen des Fleckes B. Es könnte sich demnach um ein höheres Homologes handeln. Im Elektronenstoss-MS liess sich die Substanz nur unter Zersetzung verdampfen, aber mittels der Felddesorptions-MS konnte ein Molekülion bei 1670 ± 4 Masseneinheiten (ME) gefunden werden.‡ Die Substanz aus Zone C wurde mit methanolischer HCl entacetyliert und anschliessend mit Diazomethan methyliert. Durch das hochaufgelöste MS wurde das Molekulargewicht mit 1170,3934 entsprechend der Summenformel C₆₀H₆₆O₂₄ (theoretisch: 1170,3944) bestimmt.§ Infolge der Behandlung mit Diazomethan waren durch Kernmethylierung in nennenswertem Umfang "übermethylierte" Produkte entstanden. Ferner zeigte das Spektrum, dass die Substanz aus Zone C nicht einheitlich war. Ausser der Hauptkomponente Deacetylpermethyl-**2a** mit der Masse 1170 war eine zweite Substanz Deacetylpermethyl-**2b** mit der Masse 1018 zu beobachten. Aus dem C:H:O-Verhältnis konnte abgeleitet werden, dass Deacetylpermethyl-**2a** aus sieben Benzolringen aufgebaut ist, die über sechs Ätherbrücken miteinander verbunden und mit 18 Methoxygruppen substituiert sind. Da Deacetylpermethyl-**2a** 18 Methoxygruppen enthielt, mussten in **2a** 18 Acetoxygruppen vorhanden gewesen sein, entsprechend einem Molekulargewicht von 1674 (bestimmt: 1670 ± 4, s. oben). Für Deacetyl-**2a** berechnet sich damit die Summenformel zu C₄₂H₄₆O₂₄.

Bei Deacetylpermethyl-**2b** handelt es sich möglicher-

† Aus der Dissertation E. Sattler, Bonn D 5.

‡ Die Autoren danken Herrn Maurer von der Varian MAT für die Aufnahme dieses Spektrums.

§ Wir danken Herrn Dr. Rullkotter vom Chemischen Institut der Universität Köln für die Aufnahme des Spektrums.

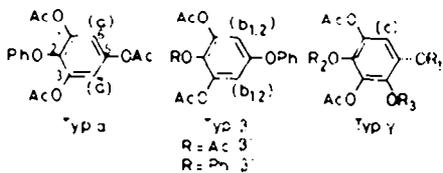
weise um das nächst niedere Homologe mit 6 Benzolringen, 16 Methoxygruppen und der Summenformel C₂₇H₃₀O₂.

Beim elektronenstossinduzierten Zerfall von **2a** beobachtet man im MS mehrere durch Ätherspaltung entstandene Zerfallsreihen, deren Einzelglieder sich um 42 ME unterscheiden. Diese Massendifferenz geht auf den schrittweisen Verlust von Keten zurück. Die Endglieder der Zerfallsreihen entsprechen somit den entacetylierten freien Phenolen (Tabelle 1).

¹H NMR-Spektren von **2a** (*dc*-Aceton)

Die Signale der Methylgruppen aus den Acetylfunktionen zwischen δ 2.00–2.25 wurden selbst im 100 MHz-Spektrum nicht sauber aufgelöst. Es sind aber zwei deutlich voneinander abgesetzte Gruppen mit einem Intensitätsverhältnis von ca. 4:5 erkennbar. Der Bereich von δ 2.03–2.09 entspricht 8 und der von δ 2.18–2.25 10 Methylgruppen. Die Verschiebung der Methylprotonen nach δ 2.0 ist innerhalb der untersuchten Stoffklasse charakteristisch für Acetoxypromen, die *o*-ständig zu einer Diphenyläthergruppierung stehen und so in den Anisotropiekegel des benachbarten Benzolringes geraten.

Im Bereich der Aromatenprotonen können 5 Signale für je 2 Protonen ausgemacht werden: δ 7.04 (a), δ 6.80 und 6.79 (b₁), δ 6.75 sowie 6.74 (b₂). Zwei weitere Signale für je 1 Proton werden bei δ 6.71 und 6.67 (c) beobachtet. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen² lassen diese Werte auf das Vorliegen von Ringen mit den Substitutionsmuster vom Typ α bzw. β schliessen.



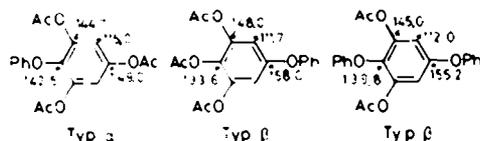
Ringe vom Typ β sollten demnach wenigstens 4 mal, Ringe vom Typ α aber nur einmal in **2a** vorkommen. Die beiden isolierten Protonen c müssen zu einem Ring gehören, der weitgehend dem Typ β entspricht, aber 5-fach substituiert ist. Dieser Ring-Typ γ sollte somit zweimal in **2a** vorkommen.

¹³C NMR-Spektrum

Die bisher aufgeführten Daten reichen nicht für die Aufstellung einer Strukturformel aus. Weitere Informationen konnten aus dem Vergleich der ¹³C NMR-

Spektren von **2a** mit denen des Bifuhalohexaacetats (3)¹ und denen von **1** gewonnen werden (Abb. 1). Die Resonanzsignale der Methylgruppen bei δ 20–21 und die der Carbonyl-C-Atome bei δ 167–169 sind jedoch für eine detaillierte Zuordnung nicht genügend aufgelöst. Aussagekräftiger sind dagegen die Resonanzsignale der tertiären bei δ 109–116 und die der quartären Kohlenstoffe. Letztere weisen einen besonders weiten Resonanzbereich auf (δ 130–158). Da quartäre relativ zu protonenträgenden Kohlenstoffen um mindestens eine Größenordnung langsamer relaxieren, sind trotz der Grösse des Moleküls kleine Halbwertszeiten zu beobachten, so dass beinahe alle magnetisch inäquivalenten quartären Kohlenstoffe zu getrennten Signalen Anlass geben.

Die meisten Signale der aromatischen Kohlenstoffatome lassen sich wie in Abb. 1 gezeigt durch Spektrenkorrelation zuordnen. Die Aussagen über die Lage der Resonanzen in **1** und **3** basieren insbesondere auf der bekannten Tatsache, dass O-Atome in *o*- und *p*-Stellung stark abschirmen, während die *m*-Stellung leicht entschirmt erscheint. Unter Verwendung additiver Substitutionsinkremente errechnet sich z.B. die chemische Verschiebung für die Ringtypen β', β'' und α wie folgt:



Folglich dürften C-5' und C-5'' in **3** am schwächsten abgeschirmt sein und den Signalen bei 154.8 und 146.9 ppm zugeordnet werden.

Im Spektrum von **1** erscheint ein zusätzliches Signal bei 154.0 ppm. Da C-5' in **1** und **3** einander entsprechen, sollten ihre Signale bei ähnlicher Frequenz zu finden sein und demzufolge das in **1** zusätzlich auftretende Signal bei 154.0 ppm C-5' zugeordnet werden. Analoge Argumente ermöglichen es, die Signale bei höherem Feld mit den quartären Kohlenstoffen C-2' (136.8 ppm) und C-2'' (130.7 ppm) aus **3** zu korrelieren, und jene bei 109 bzw. 116 ppm mit den tertiären Kohlenstoffen 4'/6' bzw. 4''/6''. Die um 144 ppm liegenden Signale der Gruppen der aus Symmetriegründen isochronen Kohlenstoffe 1'/3' und 1''/3'' in **3** sowie 1'/3', 1''/3' und 1'/3'' in **1** können dagegen nicht eindeutig zugeordnet werden.

Es ist nicht überraschend, dass die vorhergesagten Verschiebungen von den experimentell ermittelten Werten deutlich abweichen. Dies ist vermutlich darauf

Tabelle 1. Zerfallsreihen im Massenspektrum von **2a**

| Zahl der O-Atome | C ₂₄ | | | C ₂₀ | | | C ₁₆ | | |
|---|--|--|--|--|--|--|---|---|---|
| Reihe | I | II | III | I | II | III | I | II | III |
| Anfangsglied | 216 | 274 | 486 | 474 | 474 | 740 | 834 | 934 | 936 |
| freie OH-Gruppen | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| Ketensauerstoffatome | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| Endglied | 144 | 144 | 264 | 264 | 374 | 396 | 466 | 494 | 536 |
| Summenformel des Endgliedes der Zerfallsreihe | C ₆ H ₆ O ₂ | C ₆ H ₆ O ₂ | C ₁₂ H ₁₂ O ₄ | C ₂₄ H ₁₈ O ₁₂ | C ₂₄ H ₁₈ O ₁₂ | C ₂₄ H ₁₈ O ₁₂ |

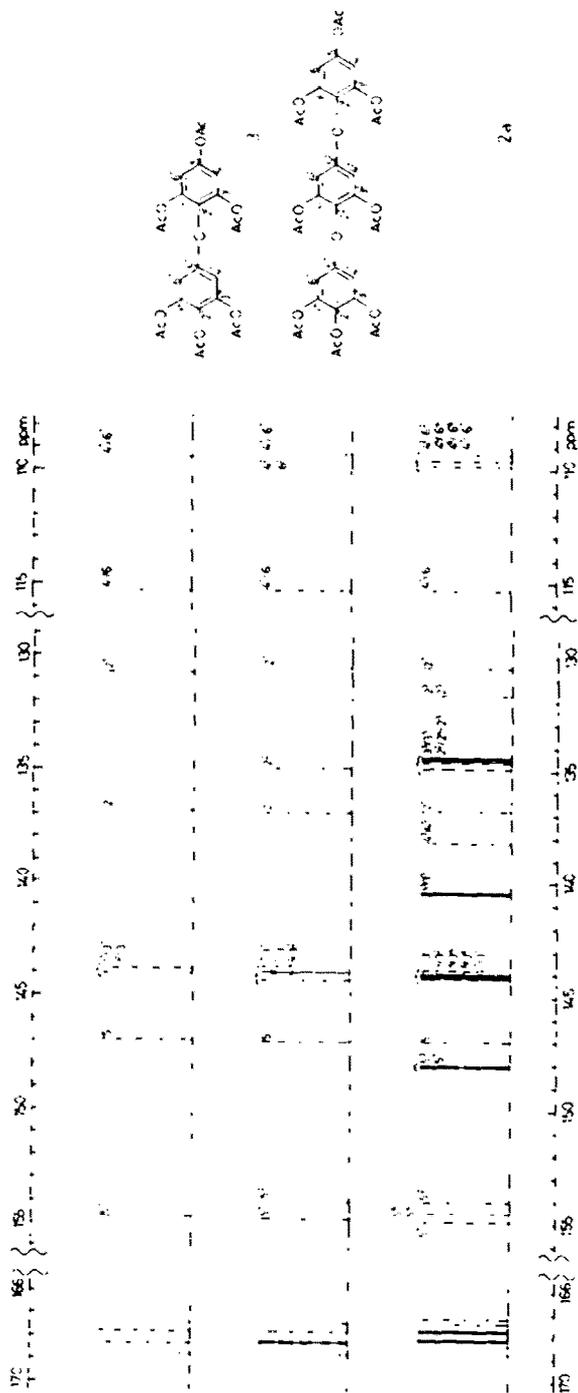
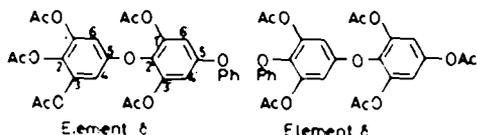


Abb. 1. ¹³C-Korrelationsdiagramm für die Substanzen 1, 2a, 3.

zurückzuführen, dass die verwendeten Substitutionsinkremente aus den entsprechenden monosubstituierten Benzolen errechnet wurden.⁶ Im allgemeinen ergeben sich zu hohe δ -Werte. Ein Vergleich der Verschiebungen für **3** und **1** mit dem Spektrum von **2a** zeigt, dass alle bisher beobachteten Signale mit geringfügigen Variationen auch bei **2a** auftauchen. Deshalb müssen den Ringtypen β' , β'' und α aus **1** entsprechende Gruppierungen mindestens einmal auch in **2a** vorkommen.

Die aufgrund der ¹H-NMR-Spektren ausgesprochene Vermutung, dass Ringe vom Typ β viermal und vom Typ α einmal vorkommen, wird durch die Signale bei δ 154–155 (4C-Atome) bzw. 147 (1 C-Atom) bestätigt. Die Resonanzen bei δ 154–155 sind typisch für O-phenyl-substituierte Kohlenstoffe mit Substituenten -OR in *para*- sowie in den beiden *meta*-Positionen. Substituenten dieser Art kommen jedoch nur im Ringtyp β vor.

Ein Ring vom Typ β' oder α muss mit einem weiteren Ring des Typs β'' zu den Bauelementen δ' oder δ'' verbunden sein. Die weiteren Ringe vom Typ β müssen ein Substitutionsmuster entsprechend β'' haben.



Da die chemischen Verschiebungen der beiden äquivalenten quartären C-1 und C-3 in Ringen des Typs α oder β nur wenig durch die Substituenten an den Sauerstoffatomen in C-2 und C-5 beeinflusst werden, ist bei 144 ppm eine teilweise Zufallsentartung zu beobachten. Statt der erwarteten 5 treten nur 3 getrennte Signale auf, deren integrierte Intensität jedoch den zehn Kohlenstoffen C-1,3 der fünf 1,2,3,5-tetra-substituierten Benzolringe gleichkommt. Da die Spektren mit kleinem Pulsdrehwinkel aufgenommen wurden und zudem in Molekülen dieser Grösse der Overhauser-Effekt maximal (η 2.0) sein dürfte, sollten die Spektren der quartären Kohlenstoffe nahezu quantitativ sein.

Die drei Resonanzen mit sehr ähnlicher Verschiebung bei 134–135 ppm sind mit C-2² aus **1** vergleichbar. Sie bestätigen somit das Vorkommen von drei Ringen des Typs β'' .

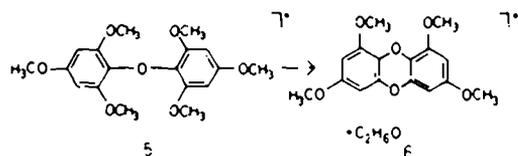
Das vierte Signal in dieser Gruppe ($2 \times C$) und jenes bei 138.2 ppm ($2 \times C$) können den Positionen C-3¹/3³ bzw. C-4¹/4³ in den beiden 5-fach substituierten Ringen zugesprochen werden. Die Signale bei 138.2 sind ebenfalls entartet, und die bei 134.9 erscheinen als zwei nur wenig getrennte Linien, was darauf hindeutet, dass die fraglichen Ringe das gleiche Substitutionsmuster besitzen. Unter Verwendung der Aussagen des MS und der Inkremente für die chemische Verschiebung können in ähnlicher Weise auch die anderen Signale aus den Ringen C und E (Abb. 2) vorläufig zugeordnet werden.

Folgerungen für die Struktur von **2a**

Durch Kombination der zuvor diskutierten Ergebnisse kann für **2a** eine Struktur aufgestellt werden, die mit den spektroskopischen Daten in Einklang steht. Die arabischen Ziffern an den C-Atomen von **2a** entsprechen den in Abb. 1 bei der Zuordnung der ¹³C-Spektren benutzten. Diese Nummerierung steht nicht in Einklang mit den IUPAC-Konventionen, sie wurde lediglich zur Vereinfachung der Spektrenkorrelation gewählt. Die kleinen

Buchstaben beziehen sich auf die Signale der aromatischen Protonen des ¹H-NMR-Spektrums.

Das Substitutionsmuster der Ringe C und E ist bisher noch nicht schlüssig bewiesen. Biogenetische Überlegungen und Vergleiche mit niedrigeren Homologen, die in Halidrys und anderen Algen¹ gefunden wurden, sprechen für den hier vorgelegten Vorschlag **2a**. Eine weitere Bestätigung kann aus dem MS abgeleitet werden. Im MS *o,o'*-dimethoxylierter Diphenyläther wird die Abspaltung von C₂H₄O (46 ME) beobachtet, was sich am ehesten durch den Übergang von **5** nach **6** erklären lässt.



In **2a** sollte eine analoge Fragmentierung des Phenyläthers zwischen den Ringen C/D und E/F möglich sein. Tatsächlich findet sich bei *m/e* 518 ein Bruchstück, das aus der Phenylätherspaltung zwischen E und F unter intramolekularer Wanderung der Acetylgruppe von C-3⁴ an C-5⁴ entstanden sein könnte. Das entsprechende Dibenzodioxin aus den Ringen A–E mit 1156 ME kann aus experimentellen Gründen nicht nachgewiesen werden, da Fragmente über 900 ME schwierig zu identifizieren sind und solche über 1000 ME meist gar nicht mehr beobachtet werden können.

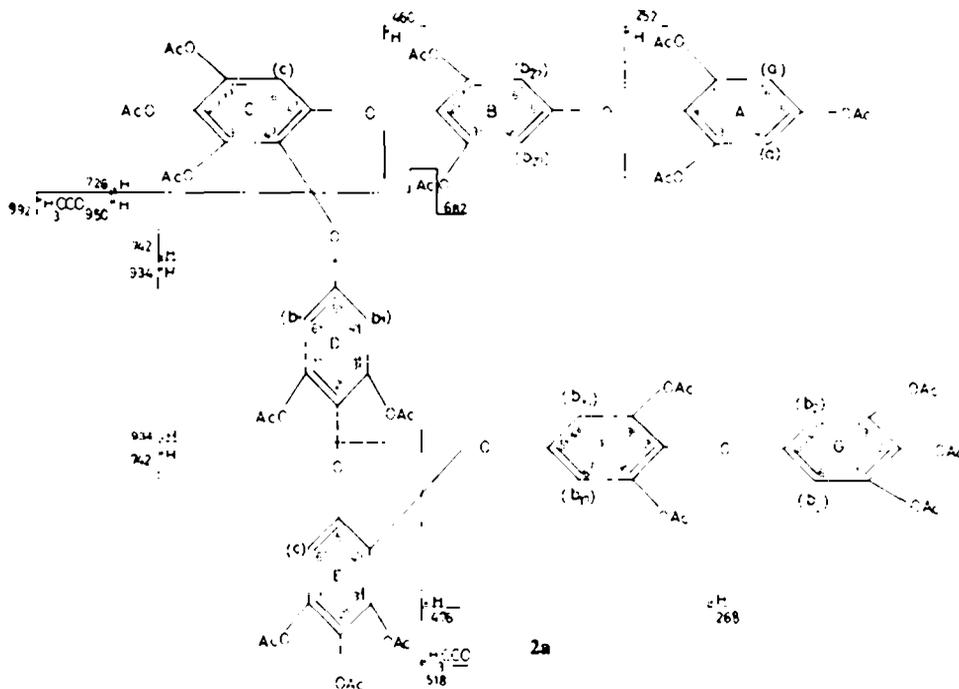
Eine analoge Spaltung zwischen den Ringen C und D sollte zu einem Dibenzodioxin mit 682 ME führen und einem weiteren Fragment mit 992 ME. Obwohl gewisse Hinweise auf das grössere Ion vorliegen, kann es aus den vorstehend erörterten Gründen nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Das Ion bei *m/e* 682 andererseits fällt mit einem Fragment der Zerfallsreihe C₂₄-II (Tabelle 1) zusammen und verursacht eine deutlichen Intensitätssprung in dieser Reihe, wie aus der folgenden Zahlenreihe abzulesen ist, die ausser den Massenzahlen die relativen Intensitäten dieser Reihe in Prozent bezogen auf *m/e* 392(100) angibt.

... 766(0.07), 724(0.09), 682(1.3), 640(1.5), 598(2.4) ..

Diese Beobachtungen stützen die Annahme des Substitutionsmusters in den Ringen C und E. Die Reihenfolge der Ringe vom Typ β'' (B, D, F) in **2a** steht in Einklang mit den spektroskopischen Daten, aber eine andere Anordnung kann bei der Vielzahl möglicher Isomeren bisher nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. In jedem Fall muss aber der in Abb. 2 aufgestellte allgemeine Bauplan eingehalten werden, wobei n_1 , n_2 und n_3 Werte von 0, 1 oder 2 annehmen kann, aber $\Sigma n_1, n_2, n_3 = 3$ sein muss.

Polymere Phenole in Halidrys

Halidrys wurde mit Äthanol (80 proz.) extrahiert, und nach dem Abdampfen des Äthanol wurden die freien Phenole aus der wässrigen Phase mit Äthylacetat ausgeschüttelt. Nach der Acetylierung konnte der Extrakt in eine gut und eine schlecht in Äthanol lösliche Fraktion getrennt werden. Die schlechtlösliche Fraktion enthielt "polymere" Substanzen. Aufgrund der angewandten Extraktionsmethode waren eventuell in Äthanol oder Äthylacetat unlösliche, höhere Polymere in dieser Fraktion nicht enthalten. Im ¹H-NMR-Spektrum des acety-



lierten-polymeren Materials finden sich 5 mehr oder weniger breite Signalgruppen bei

d 7.04 6.79 6.75 6.70 6.66
mit einer relativen Intensität von
2 : 10 : 4.8 : 4.9 : 1.

Die Verteilung der Signale beweist, dass das für **2a** entwickelte Bauprinzip auch für das polymere Material gelten muss (Abb. 2). Der mittlere Teil des Moleküls[...] muss wiederholt vorkommen. Für n_1 müssen Werte zwischen 1 und 3 angenommen werden, da nur so das Intensitätsverhältnis der einzelnen Signale erklärt werden kann. Nimmt man an, dass der durch die Aromatenprotonen bei 7.04 ppm charakterisierte Ringtyp α nur x -mal in jedem Molekül vorkommt, dann kann das durchschnittliche Molekulargewicht für das "polymere" Material zu (4200), (acetyliert) bzw. (2350), (freie Phenole) berechnet werden.

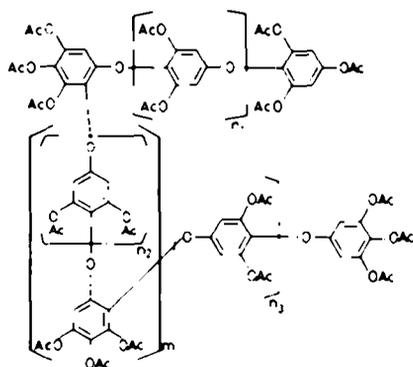


Abb. 2. Allgemeiner Bauplan für **2a** und höhere Polymere.

Die höhermolekularen freien Phenole haben die Eigenschaften von Gerbstoffen. Ein immer wiederkehrender Baustein dieser Gerbstoffe ist das Phloroglucin. Deshalb schlagen wir für diesen Gerbstofftyp den Namen

PHLOROTANNINE vor. Unter Berücksichtigung anderer Ergebnisse des gleichen Arbeitskreises^{11,12} werden als Phlorotannine nicht hydrolysierbare Gerbstoffe bezeichnet, die formal aus Phloroglucineinheiten bestehen, die über Aryl-Aryl- oder Aryl-Äther-Bindungen verknüpft sind. Die Ringe können durch zusätzliche OH-Gruppen oder Heteroatome substituiert sein. Die stärker hydroxylierten Phlorotannine werden Fuhalole genannt. **2a** ist somit ein peracetyliertes Heptafulalol.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Extraktion, Acetylierung, Vorreinigung

400 g gefriergetrocknete *Halidrys siliquosa* (Roscoff, Bretagne) werden pulverisiert und dreimal unter N_2 am Ultra-Turrax mit 1.5 l Äthanol (80 proz.) extrahiert und die Lösung am Rotationsverdampfer bei $\leq 40^\circ$ bis auf ca. 400 ml eingengt, dreimal mit 400 ml Petroläther und dreimal mit 400 ml $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Der wässrigen Phase werden die Phenole durch fünfmaliges Ausschütteln mit Äthylacetat entzogen und die organische Phase nach dem Trocknen eingedampft. Ausbeute 22 g. Man acetyliert 24 h bei 20° in Acetanhydrid-Pyridin (1:2), gießt in 2 l Eiswasser, filtriert ab, wäscht neutral und trocknet. Ausbeute 36 g, acetyliertes Gemisch. Das acetylierte Gemisch wird unter Erwärmen in wenig Äthylacetat gelöst und unter kräftigem Rühren in die dreifache Menge Äthanol gegeben. Der Niederschlag wird noch zweimal in gleicher Weise behandelt. Die Filtrate werden gesammelt und *i. Vak.* eingedampft. Ausbeute: 5 g vorgereinigte Fraktion niedermolekularer Anteile.

Isolierung von Zone B

5 g der vorgereinigten niedermolekularen Fraktion werden in Aceton-MeOH (9:1) gelöst, die Lösung bandförmig auf 40 Kieselgel-Dickschichtplatten aufgetragen (Kieselgel HF₂₅₄, Merck, 40 x 20 cm, 2 mm) und mit Dichlormethan-Methyläthylketon (85:15) entwickelt. Die UV-Licht absorbierende Zone mit R_f um 0.36 wird ausgekratzt und mit Aceton-MeOH (5:2) extrahiert. Nach dem Eindampfen werden die acetylierten Phenole in $CHCl_3$ aufgenommen, erneut eingedampft, mit Acetanhydrid-Pyridin nachacetyliert, wie zuvor isoliert, aus Äthanol umgefällt und eventuell rechromatographiert. Ausbeute: 4 mg. IR(KBr): 1775 s, 1620 s, 1475 s, 1455 m, 1430 m, 1375 s, 1185 s, 1115 m, 1055 s, 1015 m, 995 w, 955 w, 870 m, 820 w.

Isolierung von Zone C

Zone C (R_f 0,26) wird in analoger Weise zu Zone B isoliert und rechromatographiert, bis reines **2a** erhalten wird. Ausbeute: 640 mg. IR(KBr): 1170 s, 1615 s, 1475 s, 1430 w, 1385 s, 1330 w, 1295 w, 1190 s, 1135 m, 1115 m, 1100 w, 1055 s, 1015 m, 995 w, 955 w, 880 m. UV, λ_{max} (Äthanol): 233 nm (Schulter), 273 nm (ϵ 5000).

Deacetylpermethyl 2a

200 mg fein gepulvertes **2a** wird mit 4 ml MeOH-HCl (9:1) 15 Min. unter N_2 gekocht, *i. Vak.* über KOH eingetrocknet und in Diäthyläther-MeOH (7:3) mit Diazomethan methyliert. Nach 24 h wird die Lösung filtriert, eingedampft und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60, Merck, $50 \times 2,5$ cm) mit $CHCl_3$ gereinigt. Die Fraktionen, die Deacetylpermethyl-**2a** enthalten, werden eingedampft und dreimal aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 50 mg.

NMR. Die 1H NMR-Spektren wurden teils auf einem Varian XL-100 Spektrometer bei 100 MHz oder einem Bruker HX-90 bei 90 MHz in der CW-Technik aufgenommen. Das ^{13}C NMR-Spektrum wurde auf einem Varian XL-100 bei 25,2 MHz mit S-124 Puls-Fourier-transform-Ausstattung gemessen. Die Übersichtsspektren wurden mit einer Digitalauflösung von 1,25 Hz/Punkt gefahren, während die Teilspektren von **2a** mit 0,62 Hz/Punkt aufgenommen wurden.

MS. Die Massenspektrometrischen Analysen wurden auf

einem A.E.I. MS-9 Spektrometer bei 70 eV aufgenommen und die Proben direkt in der Ionenquelle bei 200° verdampft.

Danksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Ebenso sind wir Herrn Dr. Görlitz, Dynamit Nobel AG, Troisdorf für die Aufnahme der 1H NMR-Spektren und der Station Biologique de Roscoff für die Möglichkeit, dort arbeiten zu können, zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- ¹K.-W. Glombitza, H.-U. Rösener und M. Koch, *Phytochemistry* **15**, 1279 (1976).
- ²K.-W. Glombitza und E. Sattler, *Tetrahedron Letters* 4277 (1973).
- ³H. U. Rösener, Dissertation, Bonn (1975).
- ⁴K.-W. Glombitza, H.-W. Rauwald und G. Eckhardt, *Phytochemistry* **14**, 1403 (1975).
- ⁵K.-W. Glombitza, H. U. Rösener und D. Müller, *Ibid.*, **14**, 1115 (1975).
- ⁶J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, p. 197. Academic Press, New York (1972).
- ⁷A. Allerhand, D. Doddrell und R. Komoroski, *J. Chem. Phys.* **55**, 189 (1971).
- ⁸K.-W. Glombitza und H. U. Rösener, *Phytochemistry* **13**, 1245 (1974).