

# Stilbericosid, ein neues C<sub>8</sub>-Iridoid aus *Stilbe ericoides* L.

Iridoids and Ecdysones from Verbenaceae, VI <sup>1</sup>

Stilbericoside, a New C<sub>8</sub>-Iridoid from *Stilbe ericoides* L.

Horst Rimpler und Helga Pistor

Institut für Pharmakognosie und Phytochemie, Freie Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **29 c**, 368—373 [1974]; eingegangen am 8. April 1974)

*Stilbe*, Verbenaceae, Iridoid, Stilbericoside, Unedoside

Stilbericoside, a new iridoid isolated from *Stilbe ericoides*, is shown to have structure **1**. The relative configuration is deduced mainly from NMR spectra and double resonance experiments. Because of the great similarity of their NMR spectra **1** and unedoside, a known iridoid, which also occurs in *Stilbe ericoides*, very probably have the same relative configuration. Unedoside therefore should be represented by formula **2** rather than by the hitherto accepted formula **3**.

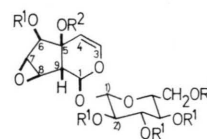
Bei chemosystematischen Untersuchungen von Verbenaceae hatten wir aus *Stilbe ericoides* Unedosid und ein weiteres bisher unbekanntes Iridoid isoliert <sup>2</sup>. Für Unedosid, das bereits früher aus *Arbutus unedo* (Ericaceae) gewonnen wurde <sup>3, 4</sup>, hatten Geissman *et al.* <sup>5</sup> die Struktur **3** vorgeschlagen. Wir haben die beiden Verbindungen nochmals isoliert und berichten nun über die Strukturaufklärung des neuen Iridoids, das wir als Stilbericosid (**1**) bezeichnen, und über einen neuen Strukturvorschlag für Unedosid (**2**).

## Ergebnisse

### Stilbericosid (**1**)

Aus dem Massenspektrum und der Elementaranalyse des Pentaacetats (**4**) ergibt sich für **1** die Summenformel C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>. Die Verbindung enthält eine Doppelbindung, die sich leicht katalytisch hydrieren läßt. Durch enzymatische Hydrolyse mit Emulsin läßt sich Glucose abspalten, die papier- und dünn-schichtchromatographisch identifiziert wurde. **1** ist demnach ein Glucosid, dessen Aglykon die Summenformel C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> besitzt und 3 Ringe enthält. Erhitzt man **1** mit Salzsäure, so färbt sich die Lösung braunviolett, und es bildet sich ein schwarzer amorpher Niederschlag. Diese Reaktion und die folgenden spektroskopischen Daten sprechen für das Vorliegen eines Iridoid-Grundkörpers: Im NMR-Spek-

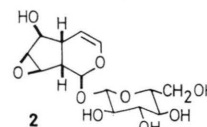
trum von **1** findet man für die Protonen an der Doppelbindung zwei Dubletts (je 1 H) bei 5,00 und 6,43 ppm. Chemische Verschiebung und Kopplungskonstante (6,2 Hz) dieser Signale stimmen sehr gut mit den Werten für die Enoläther-Gruppe-



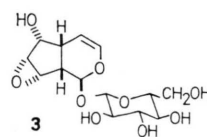
**1**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

**4**: R<sup>1</sup> = -C(=O)-CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = H

**5**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = -C(=O)-CH<sub>3</sub>



**2**



**3**

trum von Iridoiden überein <sup>6</sup>. Auch das UV-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 197 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 6200$ )) und das IR-Spektrum ( $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ) von **1** zeigt die für Enoläther typischen Banden <sup>6-8</sup>.

Bei der Acetylierung von **1** entsteht als Hauptprodukt ein Pentaacetat (**4**) und als Nebenprodukt ein Hexaacetat (**5**), das nach dem IR-Spektrum

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Rimpler, Institut für Pharmakognosie und Phytochemie der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Königin Luise-Str. 2-4.

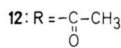
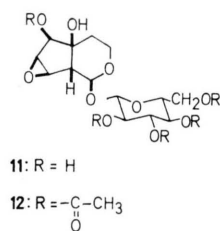
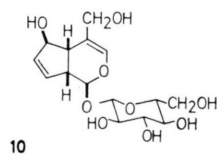
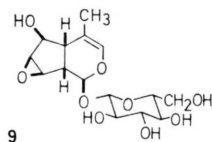
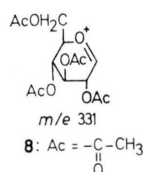
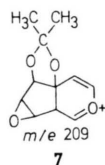
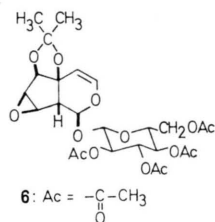


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



keine freie Hydroxygruppe mehr enthält. Im Aglykonteil von **1** sind demnach zwei Hydroxygruppen vorhanden, von denen eine schwer acetylierbar und wahrscheinlich tertiär gebunden ist. Außerdem enthält **1** einen Oxiran-Ring, denn die Reaktion mit Natriumthiosulfat/Phenolphthalein<sup>9, 10</sup> ist positiv, und die IR-Spektren von **4** und **12** zeigen die für Epoxide charakteristischen Banden<sup>11</sup> bei 3040 und 847  $\text{cm}^{-1}$ . Die Stellung der funktionellen Gruppen

läßt sich bei Annahme einer Iridoid-Grundstruktur folgendermaßen ableiten: Im NMR-Spektrum von **1** ist das C(3)-H-Signal ein scharfes Dublett ( $J_{3,4} = 6,2 \text{ Hz}$ ). Eine Fernkopplung, wie sie bei Vorhandensein eines Protons am C-5 auftreten müßte ( $J_{3,5} = 2 \text{ Hz}$ ), ist nicht nachweisbar. Außerdem ist im Bereich zwischen 2 und 3 ppm nur ein Signal für 1 Methinproton (C(9)-H) vorhanden. Daraus folgt, daß die schwer acetylierbare Hydroxygruppe an das C-5 gebunden ist. Aus **1** wurde ein Monoacetonid hergestellt und durch anschließende Acetylierung in **6** überführt. Die im Massenspektrum dieser Verbindung auftretenden Fragmente der MZ 209 (**7**) und 331 (**8**) zeigen eindeutig, daß die Isopropylidengruppe an den Aglykonteil gebunden ist. Die zweite Hydroxygruppe sollte daher der C(5)-OH-Gruppe benachbart sein. Da sie sich leicht acetylieren läßt, und da das C(9)-H im NMR-Spektrum von **1** und **4** nachweisbar ist, muß sie an das C-6 gebunden sein. Der Oxiranring enthält dann die C-Atome 7 und 8. Diese Reihenfolge der Substituenten wird durch das NMR-Spektrum von **4** bestätigt (s. Tab. I): Durch Spinentkopplung konnte gezeigt werden, daß das C(9)-H (2,55 ppm) mit dem C(1)-H (5,07 ppm) und einem Oxiran-Proton (C(8)-H: 3,62 ppm) gekoppelt ist. Das zweite Oxiran-Proton (C(7)-H: 3,68 ppm) ist mit einem Proton, dessen Signal bei der Acetylierung um 0,86 ppm nach tieferem Feld verschoben wird, und das deshalb geminal zu einer Hydroxy- bzw. Acetoxygruppe stehen muß (C(6)-H: 5,01 ppm), gekoppelt. Die relative Konfiguration der C-Atome 7, 8, 9 und 1 ergibt sich ebenfalls aus dem NMR-Spektrum von **4**: Das Cyclopentan-Epoxid-Ringsystem sollte auch bei **1** und **4** in der normalerweise bevorzugten  $V_4$  (boat)-Konformation vorliegen<sup>7, 12</sup>. Unter dieser Voraussetzung ist die Kopplungskonstante  $J_{6,7} = 1,5 \text{ Hz}$  für eine *cis*-Anordnung der H-Atome an C-6 und C-7 und die Kopplungskonstante  $J_{8,9} = 0,6 \text{ Hz}$  für eine *trans*-Anordnung der H-Atome an C-8 und C-9 charakteristisch<sup>12</sup>. Die *cis*-Stellung der Hydroxygruppen an C-5 und C-6 wird durch die leichte Bildung des Acetonids **6** bewiesen. Daraus folgt auch eine *cis*-Verknüpfung des Cyclopentanringes mit dem Dihydropyranring. Die Kopplungskonstante  $J_{1,9} = 7,8 \text{ Hz}$  spricht für eine *trans*-diaxiale Anordnung der H-Atome an C-1 und C-9. Sie liegt in der gleichen Größenordnung (6,2 – 10 Hz) wie bei anderen Iridoiden ähnlicher Struktur<sup>7, 8, 13</sup>. Etwa die gleiche Kopplungskonstante ( $J_{1,9} = 8 \text{ Hz}$ ) findet sich

Tab. I. NMR-Daten (100 MHz;  $\delta$ -Skala).

Verbindung	C(1)-H	C(3)-H	C(4)-H	C(5)-H	C(6)-H	C(7)-H	C(8)-H	C(9)-H	C(1')-H
<b>1</b> ***	5,28 d $J_{1,9}=8$ Hz	6,43 d $J_{3,4}=6,2$ Hz	5,00 d $J_{3,4}=6,2$ Hz	—	4,15 d $J_{6,7}=1,5$ Hz	3,76 dd $J_{6,7}=1,5$ Hz $J_{7,8}=2,7$ Hz	3,72 s* $J_{7,8}=2,7$ Hz**	2,55 d* $J_{1,9}=8$ Hz	4,76 d $J_{1',2'}=7$ Hz
<b>2</b> ***	4,91 d $J_{1,9}=9,8$ Hz	6,41 dd $J_{3,4}=6$ Hz $J_{3,5}=2$ Hz	5,18 m $J_{3,4}=6$ Hz** $J_{4,5}=4,5$ Hz**	2,24 m	4,08 dd $J_{5,6}=7,5$ Hz $J_{6,7}=1,5$ Hz $J_{6,7}=1,3$ Hz***)	3,66 dd $J_{6,7}=1,5$ Hz $J_{7,8}=2,7$ Hz	3,78 d* $J_{7,8}=2,7$ Hz	2,59 dd* $J_{5,9}=7,2$ Hz $J_{1,9}=9,8$ Hz $J_{8,9}=0,6$ Hz**	4,85 d $J_{1',2'}=7$ Hz
<b>4</b> ****	5,07 d $J_{1,9}=7,8$ Hz	6,30 d $J_{3,4}=6,2$ Hz	4,95 d $J_{3,4}=6,2$ Hz	—	5,01 d $J_{6,7}=1,5$ Hz	3,68 dd $J_{6,7}=1,5$ Hz $J_{7,8}=2,7$ Hz	3,62 d* $J_{7,8}=2,7$ Hz	2,55 dd $J_{1,9}=7,8$ Hz $J_{8,9}=0,6$ Hz	—

\* Breites Signal\*\* nach Vereinfachung des Signals durch Spinentkopplung.

\*\*\* In  $D_2O$ , DSS als interner Standard.\*\*\*\* In  $CDCl_3$ , TMS als interner Standard.

s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett.

auch für **1**. Das Spektrum des Hexaacetats (**5**) zeigt dagegen eine Kopplungskonstante von  $J_{1,9} = 2,8$  Hz. Diese Veränderung wird auf eine Konformationsänderung des Dihydropyranringes, verbunden mit einem „Umklappen“ des C(1)-H aus der axialen in die äquatoriale Lage zurückgeführt. Sie ist bereits bei mehreren Iridoiden beobachtet worden<sup>7, 14, 15</sup>, und spricht ebenfalls für eine *trans*-Anordnung der H-Atome an C-1 und C-9. Aus der leichten Spaltbarkeit von **1** mit Emulsin und der Kopplungskonstanten  $J_{1',2'} = 7,5$  Hz ergibt sich, daß die Glucose  $\beta$ -glykosidisch gebunden ist. Die genannten Argumente führen zu Struktur **1** oder ihrem Spiegelbild für Stilbericosid. Wir bevorzugen die Formulierung **1**, da sich bei allen Iridoiden, deren Absolutstruktur bisher bestimmt wurde, das C(1)-H in  $\alpha$ -Stellung und das C(9)-H in  $\beta$ -Stellung befindet. Einige charakteristische Zerfallswege im Massenspektrum

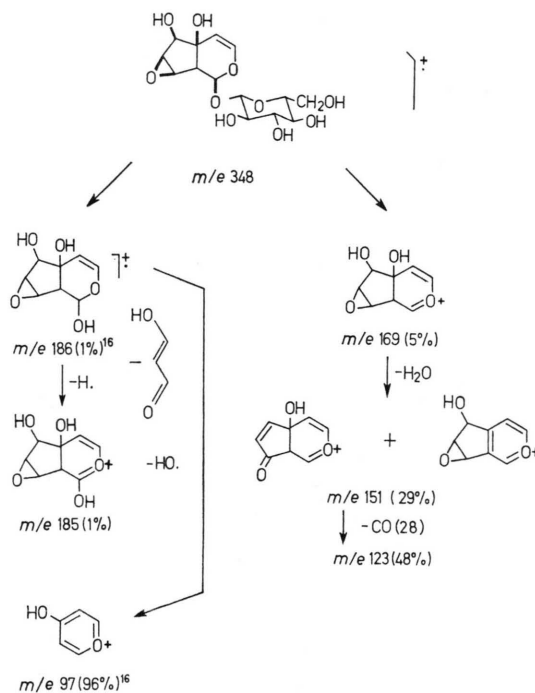


Abb. 1. Massenspektrum von Stilbericosid: Wichtige Fragmentierungswege (das Molekölion wurde nicht nachgewiesen).

von **1** interpretieren wir in Übereinstimmung mit den Spektren von **2**, **11** und **12** folgendermaßen (s. Abb. 1): Aus dem Molekölion, das nicht in allen Fällen nachweisbar ist, entsteht durch Abspaltung des Glucosylrestes und Wasserstoffübertragung das Molekölion des Aglykons<sup>16</sup> (m/e 186), das ent-

weder zum Pyryliumion ( $m/e$  97) fragmentiert<sup>16</sup> oder unter Abspaltung eines H-Atoms in das Oxoniumion ( $m/e$  185) übergeht. Das Fragment der MZ 169 wird wohl durch direkte Oniumspaltung des Moleküliions, wie es auch Weinges<sup>17</sup> formuliert, gebildet. Es zerfällt — ebenso wie die Fragmente der MZ 186 und 185 — unter Abspaltung von H<sub>2</sub>O und CO weiter.

### Unedosid (2)

Die NMR-Spektren von Unedosid (2) und Stilbericosid (1) sind sehr ähnlich (s. Tab. I). Besonders die Kopplungskonstanten  $J_{6,7}$  und  $J_{8,9}$  sind nach unseren Meßergebnissen bei beiden Verbindungen gleich groß. Geissman<sup>5</sup> gibt allerdings für  $J_{8,9}$  einen Wert von 1 Hz an, und er leitet daraus eine *cis*-Stellung der H-Atome an C-8 und C-9 und damit Struktur 3 für Unedosid ab. Wir fanden dagegen in den NMR-Spektren von 2 nur eine schwache Verbreiterung der Linien des C(8)-H-Signals und des C(9)-H-Signals. Erst nach Entkopplung des C(1)-H zeigte sich ein klares Doppeldublett für das C(9)-H, aus dem sich die Kopplungskonstante  $J_{8,9} = 0,6$  Hz bestimmen ließ. Eine Kopplungskonstante von 0,6 Hz ist jedoch charakteristisch für eine *trans*-Kopplung zwischen vicinalen Protonen in Cyclopentan-Epoxiden<sup>12</sup>. Wir sind daher der Ansicht, daß Unedosid die Struktur 2 besitzt. Diese Struktur ist auch aus biogenetischen Gründen plausibel, da 1 und 2 in der gleichen Pflanze vorkommen.

### Diskussion

Unedosid (2) und Stilbericosid (1) sind die einzigen bisher in Pflanzen nachgewiesenen C<sub>8</sub>-Iridoide. Außer diesen Verbindungen wurden bisher nur zwei weitere Iridoide gefunden, denen ebenfalls das C-Atom am Cyclopentanring (C-10) fehlt: Mentzelosid (9)<sup>7</sup> und Decalosid (10)<sup>18</sup>. Deren Grundkörper enthalten allerdings noch 9 C-Atome. Andererseits sind z. Zt. etwa 22 C<sub>9</sub>-Iridoide, 26 glykosidische C<sub>10</sub>-Iridoide und 16 glykosidische Seco-Iridoide bekannt. Auch die Verbreitung der Iridoide ohne C-10 einerseits und der übrigen Iridoid-Typen andererseits ist sehr unterschiedlich: Die C<sub>10</sub>-, C<sub>9</sub>- und Seco-Iridoide sind bisher in etwa 160 Gattungen nachgewiesen worden<sup>19–21</sup>; sie kommen besonders bei den Lamianae und den Cornales außerordentlich häufig vor. Demgegenüber sind die C<sub>8</sub>-Iridoide bisher nur in *Arbutus unedo* (Ericaceae) und den zwei Stilbe-Arten, Mentzelosid (9)

und Decalosid (10) nur in *Mentzelia decapetala* (Loasaceae) gefunden worden. Die Abspaltung des C-10 während der Biogenese eines Iridoids scheint also eine Reaktion zu sein, zu der nur relativ wenige Arten befähigt sind. Weitere Untersuchungen über die Verbreitung dieser Stoffgruppe sollten daher zu chemosystematisch interessanten Ergebnissen führen.

### Material und Methoden

Das Pflanzenmaterial — oberirdische Teile blühender Pflanzen — von *Stilbe ericoides* L. wurde im bredasdorp district, SW Cape, Süd-Afrika, am 2. 7. 1972 gesammelt (J. P. Rourke 1349). Je ein Herbar-Exemplar befindet sich im Compton Herbarium (N.B.G.) und im Institut für Pharmakognosie und Phytochemie der Freien Universität Berlin. Zweige und Blätter von *Arbutus unedo* L. wurden in der Nähe von Delphi, Griechenland, im August 1971 gesammelt. Ein Herbar-Exemplar befindet sich im Institut für Pharmakognosie und Phytochemie der Freien Universität Berlin.

NMR-Spektren wurden mit den Varian-Geräten A 60 und XL-100 aufgenommen. Die Zuordnung der Signale wurde durch Doppelresonanzexperimente bestätigt. Die Kopplungskonstanten wurden nach der Näherung erster Ordnung durch direktes Ausmessen der Spektren bestimmt. Komplizierte Signale wurden zunächst durch Spinentkopplung soweit wie möglich vereinfacht. Massenspektren wurden mit dem Atlas CH 7-Gerät gemessen. Die Proben wurden in der Ionenquelle bei 120 °C (4, 5), 150 °C (6, 12) oder 200 °C (1, 2, 11) verdampft. Die Ionisierungsspannung betrug 70 eV. Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler Heitzischmikroskop bestimmt.

Alle Extrakte und Eluate wurden im Vakuum unterhalb 40 °C eingengt. Zur Dünnschichtchromatographie (DC) wurden Kieselgelplatten mit folgenden Laufmitteln verwendet. Für freie Iridoide: 1. Methylenchlorid/Methanol/Wasser (80:20:2 und 70:30:3), 2. Butanol/Methanol/Wasser (4:1:5), für Iridoid-Acetate: Toluol/Aceton (8:2). Zur Detektion benutzten wir Vanillin (3% in Äthanol)/Schwefelsäure konz. (1%).

### Isolierung

210 g getrocknetes und gemahlenes Pflanzenmaterial von *Stilbe ericoides* wurde einmal mit 800 ml siedendem Äthanol und danach zweimal mit je 600 ml siedendem Äthanol/Wasser-Gemisch (8:2) je 30 min extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden auf etwa 100 ml eingengt und der Rückstand

mit 80 g Celite verrieben. Der an Celite gebundene Extrakt wurde im Vakuum über Kieselgel vollständig getrocknet und dann auf eine Celite-Säule (50 g Celite) gegeben. Die Säule wurde mit Hexan/Methylenchlorid (1:1) eluiert, bis der Durchlauf nur noch schwach gefärbt war (etwa 1 l). Diese Fraktion wurde verworfen. Anschließend wurde mit 1,8 l Methylenchlorid/Methanol (1:1) eluiert. Der Rückstand dieses Eluats (16 g) wurde an einer Aluminiumoxid-Säule mit Wasser chromatographiert. Die iridoidhaltige Fraktionen wurden vereinigt und lieferten 13 g vorgereinigten Extrakt. Dieser wurde an Kieselgelsäulen mit einem Methylenchlorid/Methanol/Wasser-Gradienten (80:20:2 bis 70:30:3) aufgetrennt. Dabei erhielten wir eine noch sehr unreine Stilbericosidfraktion und 425 mg (0,2%) Unedosid (**2**): Schmelzpunkt 224–226 °C; MS:  $m/e$  (rel. Intensität) = 332 (0,09), 283 (0,3), 255 (0,4), 170 (44), 169 (0,6), 168 (2), 162 (4), 153 (41), 152 (8), 151 (4), 145 (31), 136 (18), 135 (9), 127 (26), 124 (34), 123 (77), 115 (6), 111 (12), 109 (12), 107 (31), 91 (10), 87 (41), 85 (50), 81 (100), 79 (31), 77 (14), 73 (62), 71 (23), 69 (37), 67 (18), 61 (29), 60 (24), 57 (38), 55 (18), 53 (18), 45 (24), 43 (24), 41 (21), 39 (10), 31 (15).

Die Stilbericosid-Fraktion wurde zweimal an Kieselgel mit *n*-Butanol/Methanol/Wasser (4:1:5) und anschließend an Sephadex G 10 mit Wasser chromatographiert. Wir erhielten dann 1,09 g (0,5%) **1** als dc einheitlichen farblosen Lack:  $[\alpha]_D^{20} = -61,5^\circ$  ( $c = 0,2$ ; H<sub>2</sub>O); MS:  $m/e$  (rel. Intensität) = 186 (1), 185 (1), 169 (5), 168 (2), 167 (2), 163 (3), 162 (1), 157 (3), 151 (29), 150 (4), 149 (2), 145 (27), 139 (4), 134 (3), 127 (6), 123 (5), 121 (3), 114 (86), 109 (4), 97 (96), 91 (15), 87 (34), 85 (64), 83 (16), 81 (26), 73 (100), 71 (61), 69 (43), 61 (44), 60 (41), 57 (50), 55 (34), 53 (17), 51 (14), 45 (42), 43 (94), 41 (36), 39 (38).

Nach dem gleichen Verfahren wurde Unedosid aus *Arbutus unedo* isoliert. Diese authentische Probe war mit der aus *Stilbe ericoides* isolierten Verbindung identisch (IR, NMR, MS, optische Drehung).

#### Enzymatische Hydrolyse von Stilbericosid (**1**)

10 mg **1** wurden in 0,4 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1 mg Emulsin in 0,2 ml Citratpuffer (pH 4,9) versetzt. Nach 20 h wurde die Mischung mit wenig Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wurde über einen Mischbettionenaustauscher (Serdolit MB) gegeben und dann eingengt. Der Rückstand war chromatographisch in folgenden Systemen identisch mit Glu-

cose: a. DC an Kieselgel, Äthylacetat/Methanol/Essigsäure/Wasser (60:15:15:10)<sup>23</sup>; b. PC, *n*-Butanol/Essigsäure/Wasser (4:1:5) und Pyridin/Äthylacetat/Wasser (1:2:2).

#### Prüfung auf Epoxide<sup>7,8</sup>

Eine Lösung von 10 mg **1** in 4 ml Aceton wurde mit 4 ml 0,1 N Natriumthiosulfatlösung und einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt und am Rückfluß erhitzt. Nach 4 h färbte sich die Lösung deutlich rosa.

#### 3,4-Dihydrostilbericosid (**11**)

50 mg **1** wurden in 5 ml Äthanol gelöst und in Gegenwart von 50 mg Palladium/Kohle (10%) bei 20 °C und etwa 760 torr hydriert. Nach 30 min war 1 Moläquivalent Wasserstoff verbraucht. Der Katalysator wurde abfiltriert und mehrmals mit Äthanol gewaschen. Die vereinigten Filtrate lieferten nach dem Einengen 39 mg **11** als dc einheitlichen farblosen Lack: UV:  $\lambda_{\max}^{H_2O} = 186$  nm ( $\epsilon = 2160$ ); NMR (D<sub>2</sub>O, TMS extern,  $\delta$ -Werte): 4,87 (d,  $J_{1,9} = 7,5$  Hz, C(1)-H), 2,00–1,60 (m, C(4)-H<sub>2</sub>), 4,29 (s<sup>+</sup>, C(6)-H), 3,84 (d<sup>+</sup>,  $J_{7,8} = 2,8$  Hz, C(7)-H), 3,66 (d<sup>+</sup>,  $J_{7,8} = 2,8$  Hz, C(8)-H), 2,25 (d<sup>+</sup>,  $J_{1,9} = 7,5$  Hz, C(9)-H); MS:  $m/e$  (rel. Intensität) = 189 (1), 188 (1), 187 (1), 171 (100), 170 (7), 169 (2), 163 (1), 153 (63), 152 (5), 151 (1), 145 (4), 142 (2), 141 (5), 135 (5), 127 (17), 125 (41), 124 (29), 123 (14), 109 (10), 107 (19), 99 (77), 97 (41), 95 (29), 85 (22), 83 (44), 81 (82), 73 (53), 71 (47), 69 (41), 61 (28), 60 (27), 57 (32), 55 (32), 53 (15), 45 (19), 43 (50), 41 (24), 39 (15), 31 (24).

#### 5,6-O-O-Isopropyliden-stilbericosid-2'-3'-4'-6'-tetraacetat (**6**)

200 mg **1** wurden in 36 ml Aceton gelöst und mit 4,8 ml einer 5-prozentigen Lösung von Molybdätriphosphorsäure<sup>24</sup> in Aceton versetzt. Nach 30 min wurden 4 ml Ammoniaklösung (30%) zugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Aceton/Wasser (8:2) gewaschen. Die vereinigten Filtrate engten wir ein, den Rückstand nahmen wir in Wasser auf und chromatographierten ihn an einer Sephadex G 10-Säule. Die iridoidhaltigen Fraktionen ergaben 210 mg eines amorphen Rückstandes, der dc aus zwei Hauptkomponenten bestand. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit einem Methylenchlorid/Methanol/Wasser-Gradienten (98:2:0,2 bis 90:10:1) konnten wir 41 mg der hydrophileren Verbindung in reiner Form gewinnen. Durch Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin bei Raumtemperatur (s. u.) erhielten wir daraus



5 mg kristallines **6**: Schmelzpunkt 172–174 °C (aus Äthanol); MS  $m/e$  (rel. Intensität) = 556 (0,02), 541 (0,2), 496 (0,04), 481 (0,04), 439 (0,1), 331 (27), 289 (0,5), 271 (6), 245 (0,4), 242 (0,3), 239 (0,3), 229 (3), 225 (0,2), 211 (5), 209 (4), 200 (0,5), 199 (0,3), 187 (2), 169 (100), 157 (2), 151 (12), 145 (5), 139 (9), 127 (15), 123 (14), 115 (7), 113 (5), 109 (45), 103 (3), 97 (10), 95 (4), 85 (3), 81 (12), 73 (2), 71 (2), 69 (2), 67 (1), 65 (1), 61 (1), 60 (1), 59 (2), 55 (2), 53 (1), 43 (52).

*Stilbericosidpentaacetat (4) und Stilbericosidhexaacetat (5)*

200 mg **1** wurden mit je 10 ml Pyridin und Acetanhydrid 24 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Gemisch wurde auf Eis gegossen und dann mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Phase wurde nacheinander mit 0,1 N HCl, gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingengt. Den Rückstand trennten wir durch Säulenchromatographie an 50 g Kieselgel mit Toluol/Aceton (3:1). Nach Kristallisation aus Äthanol/Hexan erhielten wir 116 mg **4** und 8 mg **5**.

**4**: Schmelzpunkt 138–140 °C; MS:  $m/e$  228 (Molekülpeak des Aglykons); IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3480 (O–H), 3075, 3050 (=C–H), 3040 (Epoxid), 1635 (C=C), 847 (Epoxid); 780, 695 (=C–H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$  (558,50)

Ber.: C 51,61 H 5,41,

Gef.: C 51,33 H 5,52.

**5**: Schmelzpunkt 144–146 °C; NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS intern,  $\delta$ -Werte): 5,62 (d,  $J_{1,9}$  = 2,8 Hz, C(1)-H), 3,38 (d,  $J_{1,9}$  = 2,8 Hz, C(9)-H).

*3,4-Dihydrostilbericosid-pentaacetat (12)*

25 mg **4** wurden unter den bei der Darstellung von **11** angegebenen Bedingungen hydriert. Wir erhielten nach Kristallisation aus Äthanol/Hexan 11 mg **12**: Schmelzpunkt 181–183 °C; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3520 (O–H), 3042 (Epoxid), 845 (Epoxid)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS:  $m/e$  (rel. Intensität) = 542 (0,03), 500 (0,01), 482 (0,01), 440 (0,01), 331 (3), 289 (0,4), 271 (1), 259 (0,4), 255 (0,4), 245 (1), 242 (1), 229 (1), 213 (6), 212 (1), 211 (2), 200 (2), 199 (1), 195 (10), 187 (1), 169 (36), 157 (7), 153 (21), 152 (6), 151 (1), 145 (4), 141 (5), 139 (5), 135 (7), 127 (10), 125 (5), 124 (9), 123 (3), 115 (14), 109 (28), 107 (2), 103 (6), 99 (22), 98 (15), 97 (14), 85 (5), 81 (19), 73 (7), 69 (5), 61 (2), 60 (6), 55 (5), 43 (100).

Wir danken Herrn Dr. J. P. Rourke, National Botanic Gardens of South Africa in Kirstenbosch (*Stilbe ericoides*) und den Herren A. Buschardt und Prof. Dr. Ch. Leuckert, Institut für Systematische Botanik und Pflanzengeographie der Freien Universität (FU) Berlin (*Arbutus unedo*), für das Sammeln und Bestimmen des Pflanzenmaterials. Für die Aufnahmen der Massen- und NMR-Spektren danken wir Herrn R. Rosenow sowie Herrn G. Grelbig und Frl. G. Dreke, Institut für Pharmazie der FU Berlin. Herrn Dr. B. Angermann, Fa. Schering AG Berlin, danken wir für die Elementaranalyse.

<sup>1</sup> Teil V: H. Rimpler u. H. Timm, Z. Naturforsch. **29 c**, 111 [1974].

<sup>2</sup> H. Rimpler, Phytochem. **11**, 3096 [1972].

<sup>3</sup> M. Bridel u. C. Bourdoul, Bull. Soc. Chim. Biol. **12**, 910 [1930].

<sup>4</sup> A. Sosa, Bull. Soc. Chim. Biol. **32**, 344 [1950].

<sup>5</sup> T. A. Geissmann, W. F. Knaack, Jr. u. J. O. Knight, Tetrahedron Letters **1966**, 1245.

<sup>6</sup> J. M. Bobbitt u. K.-P. Segebarth, Cyclopentanoid Terpene Derivatives (W. I. Taylor u. A. R. Battersby, ed.), Marcel Dekker, New York 1969.

<sup>7</sup> T. J. Danielson, E. M. Hawes u. C. A. Bliss, Can. J. Chem. **51** 760 [1973].

<sup>8</sup> O. Sticher, Helv. Chim. Acta **53**, 2010 [1970].

<sup>9</sup> W. C. J. Ross, J. Chem. Soc. (London) **1950**, 2257.

<sup>10</sup> J. M. Bobbitt, D. W. Spiggle, S. Mahboob, H. Schmid u. W. von Philipsborn, J. Org. Chem. **31**, 500 [1966].

<sup>11</sup> K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy, Holden-Day, San Francisco 1962.

<sup>12</sup> R. Steyn u. H. Z. Sable, Tetrahedron **27**, 4429 [1971].

<sup>13</sup> M. L. Scarpatti, M. Guiso u. P. Esposito, Gazz. Chim. Ital. **98**, 177 [1968].

<sup>14</sup> C. H. Brieskorn u. R. Ahlborn, Tetrahedron Letters **1973**, 4037.

<sup>15</sup> H. Lichti u. A. von Wartburg, Helv. Chim. Acta **49**, 1552 [1966].

<sup>16</sup> T. W. Bentley, R. A. W. Johnstone u. J. Grimshaw, J. Chem. Soc. (London), Ser. C **1967**, 2234.

<sup>17</sup> K. Weinges, P. Kloss u. W.-D. Henkels, Liebigs Ann. Chem. **795**, 173 [1972].

<sup>18</sup> T. J. Danielson, E. M. Hawes u. C. A. Bliss, Can. J. Chem. **51**, 1737 [1973].

<sup>19</sup> V. Plouvier u. J. Favre-Bonvin, Phytochem. **10**, 1697 [1971].

<sup>20</sup> P. Kooiman, Acta Bot. Neerl. **18**, 124 [1969].

<sup>21</sup> P. Kooiman, Acta Bot. Neerl. **19**, 329 [1970].

<sup>22</sup> P. Kooiman, Acta Bot. Neerl. **21**, 417 [1972].

<sup>23</sup> T. Kartnig u. O. Wegschäider, J. Chromatogr. **61**, 375 [1971].

<sup>24</sup> H. Mori, K. Shibata, K. Tsuneda u. M. Sawai, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) **15**, 460 u. 466 [1967].