

Biologisch aktive Glycoside aus Asteroidea, VI^{1,2)}

Steroid-Oligoglycoside aus dem Seestern *Luidia maculata*

Müller et Troschel, 1

Die Strukturen eines neuen Aglyconsulfats und von zwei neuen Oligoglycosidsulfaten

*Tetsuya Komori**, *Hans Chr. Krebs*, *Yoichi Itakura*, *Ryuichi Higuchi*,
Kenji Sakamoto, *Shuzo Taguchi* und *Toshio Kawasaki*

Fakultät für Pharmazeutische Wissenschaften der Kyushu Universität,
Maidashi 3-1-1, Higashi-ku, Fukuoka 812, Japan

Eingegangen am 9. Mai 1983

Fünf bereits bekannte Aglyca, 3 β ,6 α -Dihydroxy-5 α -pregn-9(11)-en-20-on (1), 3 β ,6 α ,20 ξ -Trihydroxy-5 α -cholesta-9(11),24-dien-23-on (2), 3 β ,6 α ,20 ξ -Trihydroxy-5 α -cholest-9(11)-en-23-on (3), 3 β ,6 α -Dihydroxy-5 α -cholesta-9(11),24-dien-23-on (4) und 3 β ,6 α -Dihydroxy-5 α -cholest-9(11)-en-23-on (5), ließen sich aus dem Solvolysprodukt des enzymatischen Hydrolysats eines Oligoglycosidgemisches isolieren, das aus Seesternen *Luidia maculata* Müller et Troschel gewonnen wurde. Zusätzlich wurde ein neues Aglyconsulfat aus dem enzymatischen Hydrolysat einheitlich erhalten, und zwei neue Oligoglycosidsulfate konnten aus dem gleichem Oligoglycosidgemisch isoliert werden. Auf Grund chemischer und spektroskopischer Beweise wurden die Strukturen der drei Sulfate als Monocalciumsalz von Bis[6 α ,20 ξ -dihydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-on] (8), Mononatriumsalz von 6 α -[(*O*- β -D-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-*O*- β -D-fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- β -D-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -D-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -D-chinovopyranosyl)oxy]-20 ξ -hydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-on (10) und Monoammoniumsalz von 6 α -[(*O*- β -D-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- β -D-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -D-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -D-chinovopyranosyl)oxy]-20 ξ -hydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-on (11) ermittelt.

Biologically Active Glycosides from Asteroidea, VI^{1,2)}. – Steroid Oligoglycosides from the Starfish *Luidia maculata* Müller et Troschel, 1. – Structures of a New Aglycone Sulfate and Two New Oligoglycoside Sulfates

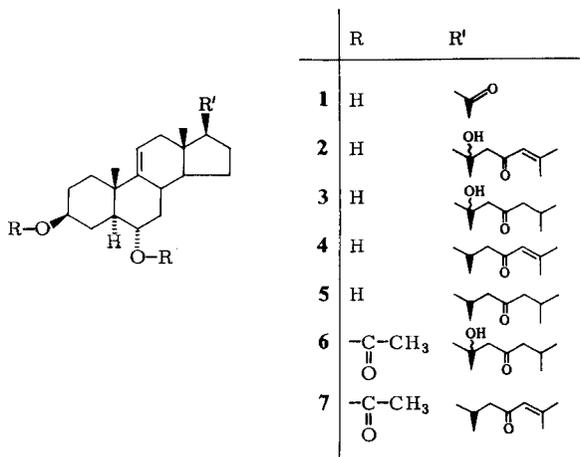
Five already known aglycones, 3 β ,6 α -dihydroxy-5 α -pregn-9(11)-en-20-one (1), 3 β ,6 α ,20 ξ -trihydroxy-5 α -cholesta-9(11),24-dien-23-one (2), 3 β ,6 α ,20 ξ -trihydroxy-5 α -cholest-9(11)-en-23-one (3), 3 β ,6 α -dihydroxy-5 α -cholesta-9(11),24-dien-23-one (4), and 3 β ,6 α -dihydroxy-5 α -cholest-9(11)-en-23-one (5) were isolated from solvolysis products of the enzymatic hydrolyzate of an oligoglycoside mixture prepared from the starfish *Luidia maculata* Müller et Troschel. A new aglycone sulfate was also isolated from the enzymatic hydrolyzate, and two new oligoglycoside sulfates were obtained from the same glycoside mixture. The structures of the three sulfates were elucidated by chemical and spectroscopic evidence to be the monocalcium salt of bis[6 α ,20 ξ -dihydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-one] (8), the monosodium salt of 6 α -[(*O*- β -D-fucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-*O*- β -D-fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- β -D-quinovopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -D-quinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -D-quinovopyranosyl)oxy]-20 ξ -

hydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-one (10), and the monoammonium salt of 6 α -[$(O$ - β -D-fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- O - β -D-quinovopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- O -[β -D-quinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]- O - β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -D-quinovopyranosyl)oxy]-20 ξ -hydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-one (11)

In den früheren Mitteilungen berichteten wir über die Isolierung und Strukturermittlung der Oligoglycoside aus den Seesternen *Acanthaster planci* L.^{3,4)}, *Astropecten latespinosus* M.⁵⁾ und *Asterias amurensis* [cf.] *versicolor* Sladen²⁾ der Klasse Asteroidea. Kürzlich wurde von Riccio und Mitarbeitern⁶⁾ ein Cholestanhexaol-24-*O*-Glycosid aus dem Seestern *Protoreaster nodosus* isoliert und seine Struktur beschrieben. Unseres Wissens ist aber bisher keine Arbeit über Oligoglycoside aus *Luidia maculata* Müller et Troschel (*L. maculata*) veröffentlicht worden. Die vorliegende Veröffentlichung beschreibt die Identifizierung von fünf Aglyca, und die Strukturaufklärung eines neuen Aglyconulfats und zweier neuer Oligoglycosidsulfate aus dem Seestern *L. maculata*.

Isolierung und Identifizierung der Aglyca 1–5

Aus dem wäßrigen Extrakt nicht zerkleinerter Seesterne *L. maculata* konnte durch Trennungen an Amberlite XAD-2 und durch „Droplet-counter-current“-Chromatographie (DCCC) eine saponinhaltige Fraktion (I-2) [s. Experimenteller Teil] erhalten werden, die mit Hesperidinase hydrolysiert wurde. Nach Chromatographie des Hydrolysegemisches an Kieselgel und Sephadex LH-20 wurde eine Fraktion (IV-2) isoliert, die aus einem Gemisch der Aglyconulfate bestand. Diese Fraktion wurde in Pyridin/Dioxan einer Solvolyse unterworfen. Durch weitere Trennungen der Solvolysprodukte an Kieselgel und durch „Reverse-phase“-Chromatographie konnten die Aglyca 1–5 erhalten werden.



Verbindung 1 konnte anhand spektroskopischer Daten und durch Mischschmelzpunkt mit einem aus *Acanthaster planci* isolierten Aglycon³⁾ als 3 β ,6 α -Dihydroxy-5 α -pregn-9(11)-en-20-on identifiziert werden.

Die Verbindungen **2** und **3** sind nach Schmelzpunkt und den spektroskopischen Daten identisch mit den früher⁴⁾ ebenfalls aus *Acanthaster planci* isolierten Aglyca 3 β ,6 α ,20 ξ -Trihydroxy-5 α -cholesta-9(11),24-dien-23-on (**2**) und 3 β ,6 α ,20 ξ -Trihydroxy-5 α -cholest-9(11)-en-23-on (**3**, Thornasterol A). Zusätzlich wurde **3** in sein 3,6-Diacetat **6** übergeführt, das ebenfalls identisch ist mit einer authentischen Probe⁴⁾ und in seinen physikalischen und spektroskopischen Daten gut übereinstimmt mit den in Lit.^{4,7)} für Thornasterol-A-diacetat beschriebenen Werten.

Das Aglycon **4** mit einem Schmelzpunkt von 168.4 – 170.0°C zeigt im Felddesorptions-Massenspektrum (FD-MS) Peaks bei m/z = 415 (M + H) und 414 (M⁺). Im Elektronenstoßionisations-Massenspektrum (EI-MS) sind Peaks bei m/z = 414, 316 und 298 zu sehen, für die sich aus dem hochaufgelösten EI-MS die Summenformeln C₂₇H₄₂O₃, C₂₁H₃₂O₂ und C₂₁H₃₀O ergeben. Es handelt sich bei **4** um das schon in den Hydrolysaten von Saponinfraktionen aus verschiedenen Seesternen gefundene Marthasteron⁸⁾. Der Peak im EI-MS bei m/z = 316 ist durch McLafferty-Umlagerung in der Seitenkette, wobei die Bindung zwischen C-20 und C-22 gespalten wird, zu erklären. Das aus **4** dargestellte Diacetat **7** zeigt einen Schmelzpunkt von 112.9 – 115.0°C und stimmt in seinem ¹H-NMR- und Massenspektrum gut überein mit dem in Lit.^{8b)} beschriebenen Marthasterondiaceat. **4** wurde somit als 3 β ,6 α -Dihydroxy-5 α -cholesta-9(11),24-dien-23-on identifiziert.

Auch bei dem Aglycon **5** handelt es sich um eine aus den Hydrolysaten von Saponinfraktionen mehrerer Seesterne isolierten Verbindung, nämlich um Dihydromarthasteron^{8,9)}. Die hier isolierte Verbindung stimmt in ihren physikalischen und spektroskopischen Daten gut überein mit jenen für Dihydromarthasteron beschriebenen. **5** ist deshalb mit 3 β ,6 α -Dihydroxy-5 α -cholest-9(11)-en-23-on identisch.

Für die ¹³C-NMR-Daten der Aglyca **1**, **2**, **3** und **5** wird auf frühere Veröffentlichungen^{3,4,10)} verwiesen, jene von Verbindung **4** sind in Tab. 1 angegeben. Ein Ver-

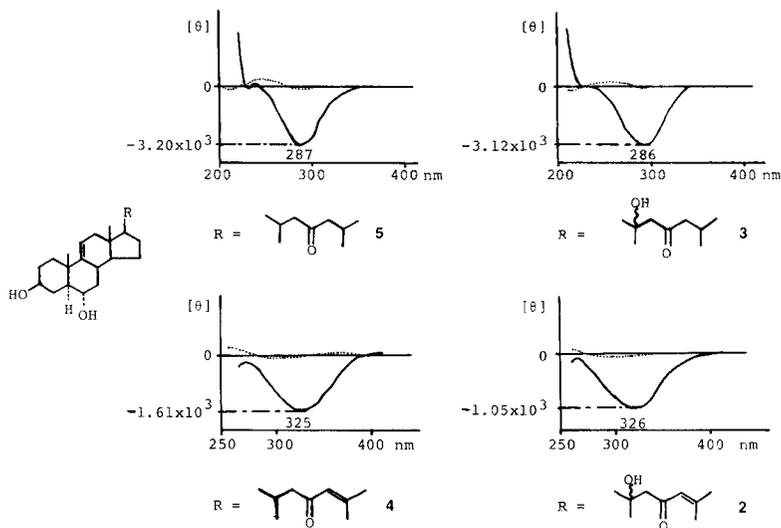


Abb. 1. CD-Spektren der Aglyca **2** – **5**

gleich der CD-Spektren (Abb. 1) der Verbindungen **3** und **5** bzw. **2** und **4** zeigt, daß diese jeweils für die beiden Verbindungspaare identisch sind.

Isolierung und Strukturaufklärung des Aglyconsulfats **8**

Zur Isolierung des Aglyconsulfats **8** wurden die erhaltenen Fraktionen I-2 (Teil), II-3, III-1 und IV-3 vereinigt und mit β -Glycosidase von *Charonia lampas* hydrolysiert. Aus dem Hydrolysegemisch konnten nach Trennungen an Amberlite XAD-2, Sephadex LH-20 und Kieselgel sowie durch „Reverse-phase“-Chromatographie, wie im experimentellen Teil beschrieben, 124.5 mg **8** mit einem Schmelzpunkt von 166.0–167.8°C erhalten werden.

Das IR-Spektrum von **8** zeigt durch eine Bande bei 1225 cm^{-1} die Anwesenheit eines Sulfatrestes an. Fernerhin wurde durch quantitative Atom-Flammen-Spektrometrie nur Calcium gefunden. Im FD-MS erscheint der Peak mit der höchsten Massenzahl bei $m/z = 432$ und entspricht $[M + 2H - \text{Ca}(\text{SO}_3)_2]/2$. Durch weitere Abspaltung von einem, zwei und drei Molen Wasser sind die Peaks bei $m/z = 414, 396$ bzw. 378 zu erklären. Durch Retro-Aldol-Reaktion wird die Seitenkette zwischen C-20 und C-22 gespalten, wodurch aus dem Ion mit $m/z = 432$ das Fragment mit $m/z = 332$ entsteht. Im „Fast-atom-bombardment“-Massenspektrum (FAB-MS, Abb. 2) ist ein (M + K)-Peak bei $m/z = 1101$ zu sehen. Der Peak bei $m/z = 551$ entspricht dem Calciumsalz mit nur einem Steroidrest $[(\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{O}_4\text{SO}_3\text{Ca})^+]$; durch Addition von einem und zwei Molen Glycerin entstehen die Ionen mit $m/z = 643$ bzw. 735 .

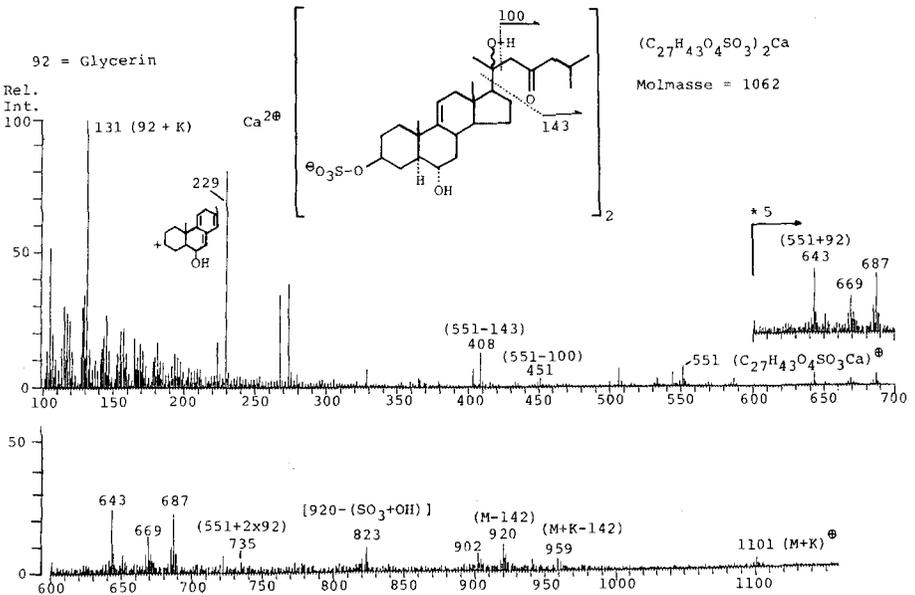
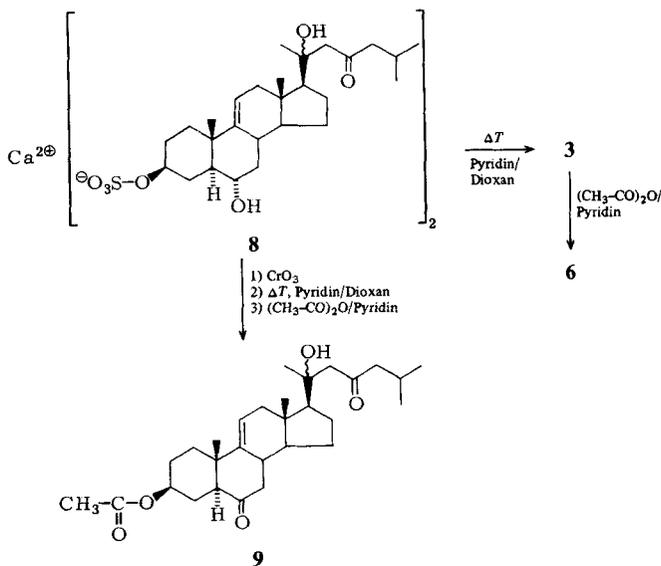


Abb. 2. FAB-Massenspektrum von **8**, aufgenommen in Glycerin

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** zeigt drei Singulets für die Methylgruppen an C-13 ($\delta = 0.86$), an C-10 ($\delta = 0.98$) und an C-20 ($\delta = 1.66$) sowie ein Dublett für die beiden endständigen Methylgruppen in der Seitenkette bei $\delta = 0.91$. Weiterhin erscheinen drei Multipletts bei $\delta = 3.78$ ($6\beta\text{-H}$), 4.90 ($3\alpha\text{-H}$) und für das olefinische Proton an C-11 bei $\delta = 5.20$. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **8** sind in Tab. 1 zusammengefasst. Abweichungen zeigen sich in den Daten von **8** gegenüber denen von Thornasterol A⁴⁾ (**3**) nur im Bereich der Kohlenstoffatome 2 bis 4, und diese sind mit $\Delta\delta = 7.9$ für C-3 am größten. Somit ist der Sulfatrest in **8** an C-3 lokalisiert.

Tab. 1. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (δ -Werte) der Aglyca

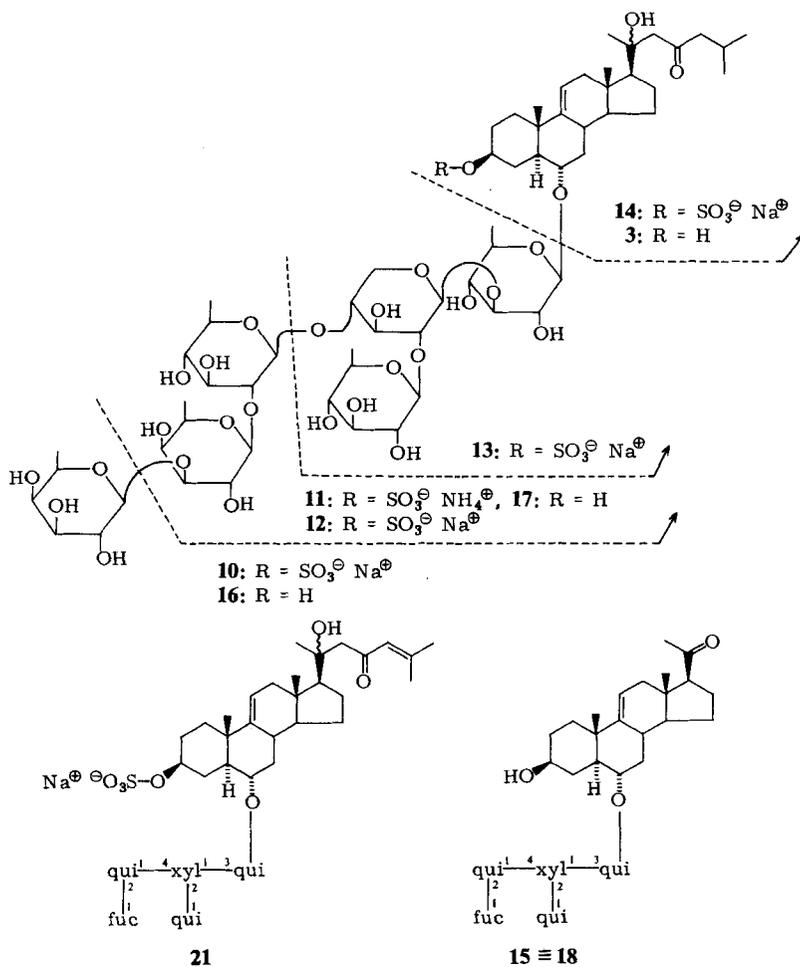
C-Atom	4	8	C-Atom	4	8
1	36.6 t	36.0 t	15	25.6 t	23.3 t
2	32.5 t	29.3 t	16	28.8 t	25.2 t
3	71.0 d	78.8 d	17	56.7 d	59.5 d
4	34.2 t	31.0 t	18	11.8 q	13.6 q
5	51.0 d	50.3 d	19	19.7 q	19.3 q
6	68.6 d	68.5 d	20	33.2 d	73.7 s
7	43.6 t	43.2 t	21	19.7 q	27.1 q
8	36.2 d	35.6 d	22	51.7 t	55.1 t
9	146.8 s	146.0 s	23	200.7 s	211.6 s
10	38.7 s	38.3 s	24	125.0 d	54.0 t
11	116.4 d	116.6 d	25	154.0 s	24.4 d
12	42.1 t	42.5 t	26	27.3 q	22.6 q
13	41.4 s	41.6 s	27	20.6 q	22.5 q
14	54.1 d	54.0 d			



Durch Solvolyse in Pyridin/Dioxan wurde der Sulfatrest von **8** abgespalten und nach Acetylierung des dabei erhaltenen Reaktionsproduktes wurde ein Acetat isoliert, das mit dem zuvor aus dem Aglycon **3** dargestellten Acetat **6** identisch ist. Weiterhin wurde das Aglyconsulfat **8** mit Chromtrioxid oxidiert, der Solvolyse in Pyridin/Dioxan unterworfen und anschließend acetyliert. Dabei konnte β -Acetoxy-20 ξ -hydroxy-5 α -cholest-9(11)-en-6,23-dion (**9**) erhalten werden, dessen Schmelzpunkt, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum gut mit den in Lit.⁷⁾ beschriebenen Werten für diese Verbindung übereinstimmen. Aus obigen Ergebnissen wurde die Struktur von **8** als Monocalciumsalz von Bis[6 α ,20 ξ -dihydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-on] ermittelt.

Isolierung und Strukturermittlung der Oligoglycosidsulfate **10** und **11**

Der wäßrige Extrakt von *L. maculata* wurde an Amberlite XAD-2 getrennt, wobei ein Rückstand erhalten wurde, aus dem nach DCCC, Trennungen an Kieselgel und Se-



phadex LH-20 sowie durch „Reverse-phase“-Chromatographie die zwei reinen Saponine **10** und **11** isoliert werden konnten.

Das Saponin **10** mit einem Schmelzpunkt von 208–212 °C unter Zersetzung zeigt im IR-Spektrum zwei Banden bei 1210 und 1240 cm^{-1} für einen Sulfatrest, und bei der quantitativen Atom-Flammen-Spektroskopie wurde nur Natrium gefunden. Nach der sauren Hydrolyse von **10** konnten gaschromatographisch die Zucker Chinovose, Fucose und Xylose als Trimethylsilylderivate im Verhältnis 3:2:1 nachgewiesen werden. Aus dem FAB-MS (Abb. 3), das einen (M + Na)-Peak bei $m/z = 1419$, einen (M + K)-Peak bei $m/z = 1435$ und einen (M + H)-Peak bei $m/z = 1397$ zeigt, ergab sich die Molmasse 1396. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt, daß es sich bei dem Steroidteil des Moleküls um Thornasterol A handelt (siehe Tab. 2). Für die sechs Zuckerreste zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Tab. 3) vier Peaks bei $\delta = 101.3$ ($J_{\text{C-1,1-H}} = 157$ Hz), 104.2 ($J_{\text{C-1,1-H}} = 157$ Hz), 104.8 ($J_{\text{C-1,1-H}} = 159$ Hz) (zwei C-Atome) und 106.2 ($J_{\text{C-1,1-H}} = 156$ Hz) (zwei C-Atome) für die anomeren Kohlenstoffatome, die jeweils β -Konfiguration haben. Die enzymatische Hydrolyse von **10** mit β -Glycosidase von *Charonia lampas* lieferte ein durch Partialhydrolyse entstandenes Sapogeningemisch, das hauptsächlich aus dem Pentaosid **12**, dem Triosid **13** und dem Aglyconsulfat **14** bestand. Das Aglyconsulfat **14** ist in seinem Schmelzpunkt, R_F -Wert, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum identisch mit dem in Lit.²⁾ beschriebenen Mononatriumsalz von 6 α ,20 ξ -Dihydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-on. Nach Solvolyse und Acetylierung von **14** wurde ein Diacetat erhalten, das identisch ist mit dem sowohl aus **8** als auch aus **3** dargestellten Acetat **6**.

Das Triosid **13** ist in seinem Schmelzpunkt, R_F -Wert, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum identisch mit dem in Lit.²⁾ beschriebenen Mononatriumsalz von 6 α -[(*O*- β -D-Chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -D-chinovopyranosyl)oxy]-20 ξ -hydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-on.

Beim Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums des Pentaosids **12** mit dem des Triosids **13** konnten für den Aglyconteil (Tab. 2) nur geringfügige Abweichungen gefunden werden. Im Zuckerteil (Tab. 3) zeigt sich vor allem eine Abweichung von $\Delta\delta = 8.1$ für C-4 der Xylose, wo **12** mit der Chinovose III oder der Fucopyranose verknüpft ist. Die ^{13}C -NMR-spektrometrischen Daten des Zuckerteils von **12** stimmen fast überein mit den Daten von dem aus *Acanthaster planci* isolierten Acanthaglycosid A^{4,11)} (**21**). Die Struktur des Zuckerteils von **12** wurde deshalb wie folgt bestimmt: Das Pentaosid **12** wurde durch Solvolyse und Retro-Aldol-Reaktion in das Pregnantyp-Glycosid **15** mit freier Hydroxygruppe an C-3 übergeführt, das einen Schmelzpunkt von 253–255 °C hat. Verbindung **15** stimmt mit dem aus Acanthaglycosid A (**21**) dargestellten Pregnantyp-Glycosid völlig überein. **12** ließ sich somit als Mononatriumsalz von 6 α -[(*O*- β -D-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- β -D-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*-[β -D-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -D-chinovopyranosyl)oxy]-20 ξ -hydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-on identifizieren.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des nativen Hexaosids **10** ist im Aglyconteil (Tab. 2) fast gleich mit dem des Pentaosids **12**. Auch im Zuckerteil (Tab. 3) zeigen sich nur geringfügige Abweichungen, bis auf die Werte der Fucose I, die bei **10** an C-3 mit der terminalen Fucose II verknüpft ist. Durch den Verlust der terminalen Fucose II findet eine

Verschiebung des Wertes für C-3 der Fucose I von $\Delta\delta = 9.1$ statt. Durch Darstellung und Identifizierung der Alditolacetate aus **10** konnten die Verknüpfungsstellen der Zucker bestimmt werden, indem 3-gebundenes Chinovitol, 2,4-gebundenes Xylitol, terminales Chinovitol, 2-gebundenes Chinovitol, 3-gebundenes Fucitol und terminales Fucitol gefunden wurden.

Das Hexaosid **10** wurde in Pyridin/Dioxan desulfatiert. Das erhaltene Reaktionsprodukt **16** mit freier Hydroxygruppe an C-3 des Steroidrestes zeigt im FD-MS nur einen schwachen (M + Na)-Peak bei $m/z = 1317$. Vielmehr ist der Basispeak bei $m/z = 1217$ für ein Pregnantyp-Fragment-Ion zu sehen, entstanden durch Retro-Aldol-Reaktion in der Seitenkette. Durch Abspaltung von einer, zwei und drei Methylpentoseeinheiten ($C_6H_{10}O_4$) entstehen die Fragment-Ionen mit $m/z = 1071, 925$ bzw. 779 . Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **16** zeigt gegenüber der Ausgangsverbindung **10** erstaunlicherweise nicht nur Abweichungen in den Daten für die Kohlenstoffatome 2 bis 4 des Steroidrestes, sondern auch im Zuckerteil (Tab. 2 und 3). Vor allem das C-2 der Xylose und das anomere Kohlenstoffatom der Chinovose II zeigen mit $\Delta\delta = 3.0$ bzw. 2.4 eine starke Verschiebung. Anhand eines Stereomodells konnte jedoch gezeigt werden, daß der Sulfatrest in **10** diesen Kohlenstoffatomen recht nahe steht und somit den Unterschied in den ^{13}C -NMR-Spektren erklärt.

Das Solvolyseprodukt **16** wurde mit Methyljodid permethyliert, was durch das IR-Spektrum nachgewiesen wurde (keine OH-Bande). Im 1H -NMR-Spektrum der per-

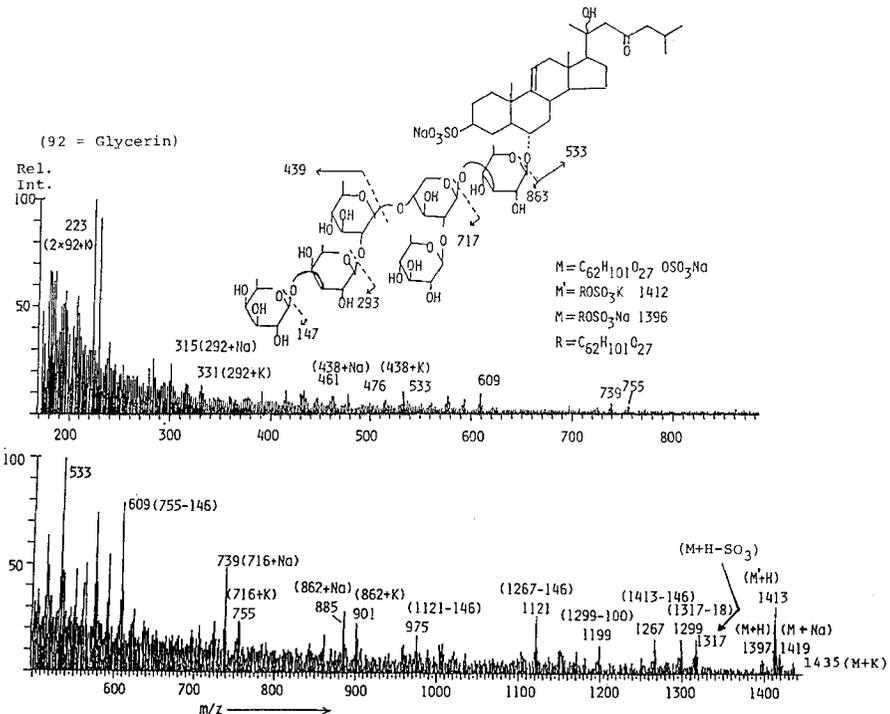


Abb. 3. FAB-Massenspektrum von **10**, aufgenommen in Glycerin

methylierten Verbindung sind sechs Dubletts für die Protonen an den anomeren Kohlenstoffatomen der Zuckerreste zu sehen, die Kopplungskonstanten zwischen 6.5 und 8.5 Hz zeigen.

Auch das ^1H -NMR-Spektrum der Ausgangsverbindung **10** (400 MHz) zeigt Dubletts für die sechs anomeren Protonen bei $\delta = 4.807$ ($J = 7.63$ Hz), 4.900 ($J = 7.63$ Hz), 5.023 (2 anomere Protonen, $J = 7.94$ Hz), 5.148 ($J = 7.63$ Hz) und 5.323 ($J = 7.02$ Hz). Dies besagt, daß die Protonen an C-1 und C-2 bei allen sechs Zuckern *trans* stehen und die Kohlenhydrate somit β -verknüpft sind.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten (δ -Werte) der Saponine (Aglyconteil)

C-Atom	10	12	13	11	16	17	18
1	36.0	36.0	36.0	36.0	36.3	36.3	36.2
2	29.5	29.5	29.5	29.5	32.3	32.3	32.1
3	77.6	77.8	77.7	77.6	70.5	70.5	70.4
4	30.7	30.7	30.8	30.8	33.5	33.5	33.8
5	49.3	49.3	49.4	49.3	49.4	49.4	49.3
6	80.2	80.3	80.7	79.8	79.3	79.2	79.0
7	41.5	41.2	41.6	41.2	41.7	41.7	41.6
8	35.3	35.3	35.3	35.3	35.5	35.5	35.7
9	145.2	145.5	145.5	145.5	146.0	146.0	146.6
10	38.3	38.3	38.3	38.3	38.6	38.6	38.6
11	116.5	116.7	116.7	116.6	116.5	116.5	115.8
12	42.4	42.4	42.4	42.4	42.7	42.5	40.7
13	41.5	41.6	41.6	41.6	41.6	41.7	42.5
14	54.0	54.0	54.0	53.9	54.2	54.2	53.8
15	23.4	23.3	23.3	23.2	23.3	23.3	23.2
16	25.2	25.2	25.2	25.1	25.2	25.2	25.5
17	59.5	59.6	59.6	59.5	59.6	59.6	63.4
18	13.6	13.5	13.6	13.5	13.6	13.6	13.2
19	19.3	19.3	19.3	19.2	19.5	19.4	19.4
20	73.6	73.7	73.7	73.7	73.7	73.7	208.3
21	27.0	27.0	27.0	27.0	27.1	27.0	31.0
22	54.9	54.9	54.9	55.0	55.0	54.9	
23	211.3	211.5	211.8	211.7	211.7	211.7	
24	53.9	54.0	54.0	53.9	54.0	54.0	
25	24.3	24.3	24.4	24.3	24.4	24.3	
26	22.7	22.6	22.7	22.6	22.7	22.6	
27	22.5	22.5	22.6	22.5	22.5	22.5	

Bei dem zweiten aus *L. maculata* isolierten Glycosid **11** mit einem Schmelzpunkt von $207 - 210^\circ\text{C}$ unter Zersetzung konnten nach der sauren Hydrolyse Chinovose, Fucose und Xylose als Trimethylsilyl-Derivate gaschromatographisch im Verhältnis 3:1:1 nachgewiesen werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt, daß es sich bei dem Aglyconteil um Thornasterol A handelt (siehe Tab. 2). Aus diesen Ergebnissen ließ sich vermuten, daß die Verbindungen **11** und **12** identisch oder zumindest sehr ähnlich sind. Es zeigten sich jedoch in den physikalischen Daten, wie Schmelzpunkt und spezifischem Drehvermögen, und in den Spektren Unterschiede. Das ^{13}C -NMR-Spektrum stimmt zwar für den

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten (δ -Werte) der Saponine (Zuckerteil)

C-Atom	10	12	13	11	16	17	18
Chinovose I:							
1	104.2	104.4	104.7	104.2	104.3	104.3	104.3
2	74.4	74.2	74.1	74.3	74.2	74.2	74.3
3	90.0	90.0	90.7	89.8	89.8	89.7	89.8
4	74.9	74.5	74.6	74.4	74.4	74.2	74.2
5	72.5	72.0	72.0	72.0	72.5	72.5	72.0
6	18.1	17.9	17.9	18.2	18.1	18.1	18.1
Xylose:							
1	104.8	105.0	104.9	104.6	104.3	104.3	104.3
2	82.0	82.0	82.6	82.3	85.0	85.0	85.0
3	75.7	75.4	77.7	75.4	75.1	75.0	75.2
4	78.4	78.6	70.5	78.3	78.0	77.9	78.0
5	64.3	64.4	67.0	64.4	64.3	64.4	64.3
Chinovose II:							
1	104.8	105.0	105.3	105.8	107.2	107.1	107.2
2	75.4	75.5	75.5	75.8	76.0	76.0	76.0
3	76.6	76.8	76.7	77.2	77.3	77.5	77.5
4	76.0	76.0	76.3	76.4	76.8	76.8	76.9
5	74.0	73.8	73.6	73.9	73.9	74.2	74.2
6	18.5	18.5	18.5	18.5	18.6	18.6	18.6
Chinovose III:							
1	101.3	101.4		101.4	101.2	101.2	101.2
2	84.7	84.8		85.0	85.2	85.2	85.3
3	77.4	77.4		77.4	77.3	77.3	77.3
4	76.0	76.0		75.8	76.1	76.0	76.0
5	73.6	73.8		73.9	73.8	73.9	73.9
6	18.0	18.2		18.2	18.2	18.2	18.2
Fucose I:							
1	106.2	106.9		107.0	106.4	107.1	107.2
2	71.6	72.0		72.0	71.3	72.0	72.0
3	84.0	74.9		74.9	84.2	75.0	75.1
4	71.6	73.0		73.0	71.5	73.0	73.0
5	72.5	72.5		72.5	72.1	72.5	72.5
6	17.3	17.2		17.2	17.2	17.3	17.3
Fucose II:							
1	106.2				106.6		
2	71.6				71.8		
3	75.4				75.2		
4	73.1				72.8		
5	72.5				72.2		
6	17.1				17.5		

Aglyconteil (Tab. 2) recht gut überein, zeigt aber im Zuckerteil (Tab. 3) für das C-2 der Xylose und das anomere Kohlenstoffatom der Chinovose II mit $\Delta\delta = 1.2$ bzw. 0.8 größere Abweichungen. Bei der Elementaranalyse konnte aber fast 1.0% Stickstoff gefunden werden, was vermuten läßt, daß **11** nicht als Natrium-, sondern als Ammoniumsalz vorliegt. Das IR-Spektrum unterstützt diese Vermutung. Die Spektren der beiden Verbindungen **11** und **12** zeigen – bis auf eine zusätzliche Bande bei 1400 cm^{-1} bei Substanz **11** – völlige Übereinstimmung. Durch ein Vergleichsspektrum von Am-

moniumsulfat konnte gezeigt werden, daß das Ammonium-Ion eine Absorptionsbande bei 1400 cm^{-1} hat. Wie im Falle des Hexaosids **10** gezeigt wurde, hat der Verlust des Sulfatrestes eine Verschiebung der ^{13}C -NMR-Daten für C-2 der Xylose und C-1 der Chinovose II zur Folge. Somit dürfte auch der Unterschied in den ^{13}C -NMR-Spektren von **11** und **12** mit den verschiedenen Kationen zu erklären sein. Das FAB-MS von **11** (Abb. 4) zeigt drei Peaks bei $m/z = 1267$, 1378 und 1527 . Ersterer ist dadurch zu erklären, daß das Ammonium-Kation gegen Kalium ausgetauscht und das entstandene Kaliumsalz protoniert wurde. Der zweite Peak kann dadurch erklärt werden, daß die protonierte Verbindung hier in der Form des Tris(2-hydroxyethyl)aminhydrosalzes vorliegt. Durch weitere Addition von Tris(2-hydroxyethyl)amin, das als Lösungsmittel verwendet wurde, entsteht ein Ion mit $m/z = 1527$.

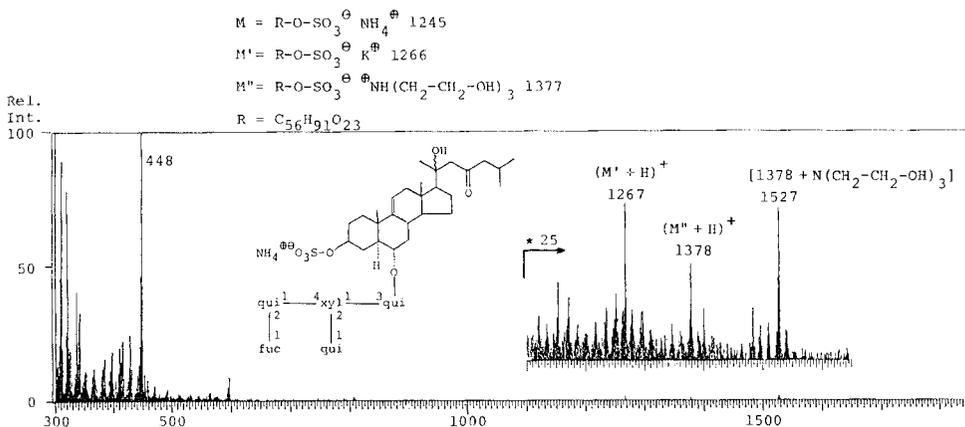


Abb. 4. FAB-Massenspektrum von **11**, aufgenommen in Wasser/Tris(2-hydroxyethyl)amin

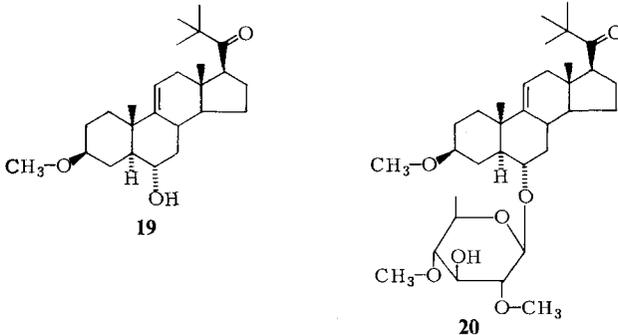
Auch Verbindung **11** wurde einer Solvolyse in Pyridin/Dioxan unterworfen. Das erhaltene Solvolyseprodukt **17** hat einen Schmelzpunkt von $223 - 225^{\circ}\text{C}$ und zeigt im FD-MS einen $(M + \text{Na} - 100)$ -Peak für ein durch Retro-Aldol-Reaktion entstandenes Fragment-Ion mit $m/z = 1071$. Weitere Abspaltungen von einer und zwei Methylpentoseeinheiten führen zu den Ionen mit $m/z = 925$ bzw. 779 . Wie zuvor für das Substanzpaar **10** und **16** diskutiert, zeigt die Verbindung **17** gegenüber **11** die gleichen Unterschiede im ^{13}C -NMR-Spektrum. Wieder sind außer für die Kohlenstoffe 2, 3 und 4 des Steroidteils Verschiebungen für C-2 der Xylose ($\Delta\delta = 1.8$) und C-1 der Chinovose II ($\Delta\delta = 1.3$) zu beobachten (Tab. 2 und 3).

Bei Verbindung **17** wurde durch Retro-Aldol-Reaktion mit Natriummethanolat die Seitenkette zwischen C-20 und C-22 gespalten, wobei das Pregnantyp-Pentaoxid **18** erhalten wurde. Dieses zeigte bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes mit **15** keine Depression. Das IR-Spektrum des aus Acanthaglycosid A (**21**) dargestellten Pregnantyp-Pentaoxids ist völlig identisch mit denen von **15** und **18**. Weiterhin wurde das ^{13}C -NMR-Spektrum von dieser aus **21** dargestellten Verbindung mit dem von **18** verglichen. Dabei zeigten sich nur sehr geringfügige Abweichungen ($\Delta\delta = \pm 0.1$). Das FD-MS von **18** zeigt einen $(M + \text{Na})$ -Peak bei $m/z = 1071$ und einen $(M + \text{K})$ -Peak bei $m/z =$

1087. Durch Abspaltung je einer Methylpentoseeinheit von diesen beiden Ionen entstehen die Fragment-Ionen mit $m/z = 925$ bzw. 941 .

Das Solvolyseprodukt **17** wurde analog Verbindung **16** mit Methyljodid methyliert. Von den vier dabei erhaltenen Verbindungen wurde das Hauptprodukt für die weiteren Untersuchungen benutzt. Das IR-Spektrum zeigt durch das Fehlen einer OH-Bande, daß es sich um eine permethylierte Verbindung handelt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hat fünf Dubletts bei $\delta = 4.23, 4.40, 4.55, 4.57$ und 4.83 mit Kopplungskonstanten zwischen 6.5 und 7.5 Hz. Auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Ausgangsverbindung **11** (400 MHz) zeigt fünf Dubletts für die anomeren Protonen bei $\delta = 4.803$ ($J = 7.63$ Hz), 4.921 ($J = 7.94$), 4.956 ($J = 7.93$ Hz), 5.087 ($J = 7.33$ Hz) und 5.229 ($J = 7.32$ Hz). Somit sind auch beim Saponin **11** alle Zucker β -verknüpft.

Die permethylierte Verbindung wurde mit methanolischer Salzsäure methanolysiert, wobei in dem Reaktionsgemisch die folgenden methylierten Zucker gaschromatographisch identifiziert werden konnten: permethylierte Chinovose, permethylierte Fucose, Chinovose mit freier Hydroxygruppe an C-2, Chinovose mit freier Hydroxygruppe an C-3 und Xylose mit zwei freien Hydroxygruppen an C-2 und C-4. Nach Trennungen des Methanolysgemisches an Kieselgel und RP-8 konnte neben 6α -Hydroxy- 3β -methoxy- 21 -trimethyl- 5α -pregn- $9(11)$ -en- 20 -on (**19**) noch ein Tri-*O*-methylmonoglycosid **20** erhalten werden. Die Ausbildung einer *tert*-Butylgruppe in der Seitenkette nach Methylierung wurde schon von *Kitagawa* und *Kobayashi*¹²⁾ im Zusammenhang mit einem Modellversuch an Pregnenolon beschrieben.



20 zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum drei Singulets bei $\delta = 3.37, 3.57$ und 3.61 für drei *O*-Methylgruppen. Weiterhin ist ein Dublett mit $J = 7.8$ Hz bei $\delta = 4.30$ für das anomere Kohlenstoffatom eines Zuckerrestes zu sehen. Das FD-MS von **20** zeigt einen Basispeak bei $m/z = 562$ für das Molekül-Ion. Durch Spaltung der Bindung zwischen C-6 des Aglycons und dem Sauerstoff ist ein Peak bei $m/z = 371$ zu erklären. Weiterhin ist ein Peak bei $m/z = 175$ für einen Di-*O*-methyl-methylpentoserest ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4$) zu sehen.

Aus den oben aufgeführten spektroskopischen und chemischen Ergebnissen ergab sich die Struktur von **10** als Mononatriumsalz von 6α -[$(O$ - β -*D*-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- O - β -*D*-fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- O - β -*D*-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- O -[β -*D*-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]- O - β -*D*-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -*D*-chinovopyranosyl)oxy]- 20ξ -hydroxy- 3β -(sulfooxy)- 5α -cholest- $9(11)$ -en- 23 -on und die von **11** als Monoammonium-

salz von 6 α -[(*O*- β -D-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- β -D-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*-[β -D-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -D-chinovopyranosyl)oxy]-20 ξ -hydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-on.

Wir danken Herrn Prof. *M. Yamaguchi*, Faculty of Sciences der Kyushu Universität für die Atom-Flammen-Spektrometrie sowie den Herren *I. Maetani*, *A. Tanaka*, *R. Isobe*, Fräulein *K. Soeda* und *Mitgliedern des Central Analytical Department* der Kyushu Universität für die Aufnahme der Spektren und die Durchführung der Elementaranalysen. Unser Dank gilt auch der Firma *Jeol* für die Aufnahme von 270-, 400-MHz-¹H-NMR- und FAB-Massenspektren. Diese Arbeit wurde vom *Ministry of Education, Science, and Culture*, Japan, unterstützt. Dies ist ein Teil der Arbeiten, die während eines post-doctoral fellowship durchgeführt wurden. H. Chr. K. dankt der *Japan Society for the Promotion of Science* für die Gewährung dieses Stipendiums.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Jeol PS-100 (100 MHz), JNM GX-270 (270 MHz), JNM GX-400 (400 MHz); TMS als interner Standard. – ¹³C-NMR-Spektren: Jeol FX-100 (25.05 MHz), JNM GX-270 (67.80 MHz); TMS als interner Standard und β -¹³C von Deuteriopyridin (C₅D₃N) mit δ = 123.5. – EI-MS: Jeol D-300. – FD-MS: Jeol DX-300 mit Datensystem JMA-3500. – FAB-MS: Jeol DX-300/FAB-FD-Ionenquelle (2 kV Beschleunigungsspannung) mit JMA-3500-Datensystem. Es wurde eine Xenon-Strahlenquelle (6 kV Beschleunigungsspannung) verwendet. Zur Aufnahme der Spektren wurde die Probe in Glycerin oder Wasser/Tris(2-hydroxyethyl)amin gelöst. – CD-Spektren: Jasco Modell ORD/UV-5, Jasco Modell J-20. – IR-Spektren: Jasco Modell IR-G. – Atom-Flammen-Spektrometrie: Hitachi-Perkin-Elmer-139-UV/VIS-Spektrometer. – Spezifisches Drehvermögen: Jasco-DIP-SL-Polarimeter. – Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Yanako MP-3. – DC: DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck), DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ silanisiert (Merck), HPTLC-Fertigplatten RP-8 F₂₅₄ S (Merck), HPTLC-Fertigplatten RP-18 F₂₅₄ S (Merck). Die Detektion erfolgte durch UV-Licht (254 nm) und mit Anisaldehyd als Sprühreagenz. – SC: Kieselgel 60 (230–400 mesh ASTM) (Merck), Sephadex LH-20 (25–100 μ m) (Pharmaco Fine Chemicals), Amberlite XAD-2 (Japan Organo-Co., Ltd.), LiChroprep RP-8 (40–63 μ m) Lobar-Fertigsäule Größe B (Merck). Die Fraktionierung erfolgte nach Identifizierung durch DC. – HPLC: Waters Liquid-Chromatograph Modell 6000 A mit Differential-Refraktometer R 401 und Absorptions-Detektor Modell 440; Säulen: Radial-PAK A (8 \times 100 mm, Waters), Radial-PAK Cartridge C-18 (8 \times 100 mm, Waters), TSK-GEL LS-410 (Toyo Soda, mit Säule 2.8 \times 300 mm). – GC: Jeol-Gas-Chromatograph JGC-1100 mit Flammenionisationsdetektor. – „Droplet-counter-current“-Chromatographie (DCCC): 18 Glassäulen (10 \times 300 mm).

Extraktion: 1750 unzerkleinerte Seesterne *Luidia maculata*, gesammelt in der Genkai-See (Fukuoka Präfektur, Japan), wurden bei Raumtemp. zweimal mit je 800 l Wasser 2 h extrahiert und die Extrakte über Celite filtriert. Das erhaltene Filtrat wurde in 20 Läufen zu je 80 l auf Säulen (20 l) mit Amberlite XAD-2 gegeben. Jede Säule wurde dann nacheinander mit jeweils 80 l Wasser, 20 l Methanol und 30 l Wasser eluiert. Die aus den 20 Läufen erhaltenen methanolischen Lösungen wurden i. Vak. eingedampft, wobei ein Rückstand von 450 g erhalten wurde.

Isolierung der Aglyca 1–5: 150 g des voranstehend beschriebenen Rückstands wurden in 500 ml Wasser aufgenommen und auf eine Säule (6 l) mit Amberlite XAD-2 gegeben. Die Säule wurde nacheinander mit 20 l Wasser und 22 l Methanol eluiert. Die methanolische Phase wurde i. Vak. eingedampft. Der erhaltene Rückstand von 100 g wurde in 6 Läufen mittels DCCC (stationäre Phase: Wasser, gesättigt mit *n*-Butanol; mobile Phase: *n*-Butanol, gesättigt mit Wasser; Strömungsgeschwindigkeit: 100 ml/h) aufgetrennt. Die Eluate von jeweils 4.8 bis 15.0 l ergaben nach

Eindampfen i. Vak. 27 g Fraktion I-2. Eine McIlvain-Puffer-Lösung (600 ml, pH 4.0) von 15 g der Fraktion I-2 wurde mit 9.0 g Hesperidinase 5 Tage bei 38°C hydrolysiert und danach mit 600 ml *n*-Butanol extrahiert. Der dabei erhaltene Butanol-Extrakt (8.0 g) wurde in 3 Läufen zu je 2.67 g an Kieselgel (Säule: 40 × 300 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 5.0 ml/min) mit Chloroform/Methanol/Wasser (8:2:0.2) chromatographiert, wobei 3 Fraktionen erhalten wurden. Fraktion II-1 (bis 3.0 l Eluat) enthielt 0.8 g, Fraktion II-2 (3.0 bis 4.0 l Eluat) 1.4 g und Fraktion II-3 (4.5 bis 6.0 l Eluat) 1.5 g Substanz. Fraktion II-2 wurde an Sephadex LH-20 (Säule: 30 × 410 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 4.5 ml/min) mit Methanol in weitere 2 Fraktionen (III-1: bis 200 ml Eluat, 0.9 g Substanz und III-2: 200 bis 520 ml Eluat, 1.25 g Substanz) aufgetrennt. Fraktion III-2 wurde nochmals an Kieselgel (Säule 25 × 300 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 4.0 ml/min) mit Chloroform/Methanol/Wasser (8:2:0.2) chromatographiert, wobei 3 Fraktionen erhalten wurden (Fraktion IV-1: bis 280 ml Eluat, 0.1 g Substanz; Fraktion IV-2: 280 bis 700 ml Eluat, 0.4 g Substanz; Fraktion IV-3: 700 bis 800 ml Eluat, 0.75 g Substanz). 400 mg der Fraktion IV-2 wurden in 20 ml Pyridin 15 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 80 ml 1,4-Dioxan zugegeben und das Gemisch weitere 60 min erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in 400 ml Eis/Wasser gegeben und dreimal mit je 250 ml Essigester extrahiert. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die dabei erhaltenen 360 mg Solvolysegemisch wurden an Kieselgel (Säule: 20 × 200 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 3 ml/min) mit Chloroform/Essigester (3:1) in 3 Fraktionen aufgetrennt (Fraktion V-1: bis 180 ml Eluat, 40 mg Substanz; Fraktion V-2: 180 bis 900 ml Eluat, 230 mg Substanz; Fraktion V-3: 900 bis 1000 ml Eluat, 90 mg Substanz). Fraktion V-2 wurde nun durch Chromatographie an RP-8 (Lobar-Fertigsäule, Strömungsgeschwindigkeit: 3 ml/min) mit Methanol/Wasser (7:3) in die Fraktionen VI-1 (80 bis 720 ml Eluat, 140 mg Substanz) und VI-2 (721 bis 2920 ml Eluat, 83 mg Substanz) aufgetrennt. Eine weitere Aufspaltung dieser beiden Fraktionen erfolgte durch HPLC (Säule: Radial-PAK A). Dabei wurde Fraktion VI-1 mit Methanol/Wasser (65:35, Strömungsgeschwindigkeit: 2 ml/min) in 3 Fraktionen (Fraktion VII-1: Retentionszeit 5.0 bis 7.9 min, 29.9 mg Substanz; Fraktion VII-2: 15.8 bis 19.2 min, 5.4 mg Substanz; Fraktion VII-3: 19.2 bis 25.0 min, 92.7 mg Substanz) und Fraktion VI-2 mit Methanol/Wasser (7:3, Strömungsgeschwindigkeit: 3 ml/min) in 2 Fraktionen (Fraktion VII-4: Retentionszeit 38 bis 50 min, 22.5 mg Substanz; Fraktion VII-5: 50 bis 62 min, 10.8 mg Substanz) aufgetrennt. Fraktion VII-1 wurde durch Umkristallisieren aus Essigester/Hexan gereinigt, wobei 26.4 mg 1 erhalten wurden. Die Fraktion VII-2 wurde durch HPLC (Radial-PAK A) mit Methanol/Wasser (8:2) und Umkristallisieren aus Methanol/Wasser gereinigt, wobei 1.7 mg 2 erhalten wurden. Auch Fraktion VII-3 mußte durch HPLC (Radial-PAK A) mit Methanol/Wasser (7:3) gereinigt werden. Es wurden 83.7 mg 3 isoliert. Die Fraktion VII-4 wurde aus Essigester/Benzol/Hexan umkristallisiert, und es konnten 18.7 mg 4 erhalten werden. Nach dem Umkristallisieren der Fraktion VII-5 aus Aceton/Hexan re-sultierten 5.8 mg 5.

Isolierung des Aglyconsulfats 8: Folgende, voranstehend beschriebenen Fraktionen wurden vereinigt: Fraktion I-2 (Rest von 12.0 g), Fraktion II-3 (1.5 g), Fraktion III-1 (0.9 g) und Fraktion IV-3 (0.75 g). Dieses Gemisch wurde in 300 ml McIlvain-Puffer-Lösung (pH 4.0) mit β -Glycosidase von *Charonia lampas* 3 Tage bei 38°C hydrolysiert und danach an einer Säule (5 l) mit Amberlite XAD-2 getrennt. Dafür wurde die Säule erst mit 3.0 l Wasser und anschließend mit 3.0 l Methanol eluiert. Nach Eindampfen des Methanoleluats i. Vak. erhielt man 11.0 g Rückstand, der an Sephadex LH-20 (Säule: 30 × 410 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 5.0 ml/min) mit Methanol in die Fraktionen VIII-1 (bis 500 ml Eluat, 9.4 g Substanz) und VIII-2 (500 bis 950 ml Eluat, 1.52 g Substanz) aufgetrennt wurde. Fraktion VIII-1 wurde an Kieselgel (Säule: 50 × 350 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 5.0 ml/min) mit Chloroform/Methanol/Wasser (8:2:0.2) und Fraktion VIII-2 an Sephadex LH-20 (Säule: 25 × 370 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 5.0 ml/min) mit Methanol chromatographiert. Bei beiden Trennungen wurden je 2 Fraktio-

nen erhalten. Bei der ersten die Fraktionen IX-1 (bis 2.1 l Eluat, 0.25 g Substanz) und IX-2 (2.1 bis 3.2 l Eluat, 0.64 g Substanz) und bei der zweiten die Fraktionen IX-3 (bis 1.1 l Eluat, 0.03 g Substanz) und IX-4 (1.1 bis 3.5 l Eluat, 1.47 g Substanz). Die Fraktionen IX-2 und IX-4 waren ähnlich, wurden deshalb vereinigt und an Kieselgel (Säule: 40 × 300 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 4 ml/min) mit Benzol/Ethanol (5:1) in 4 Fraktionen aufgetrennt: Fraktion X-1 (bis 700 ml Eluat, 0.31 g Substanz), Fraktion X-2 (700 bis 1500 ml Eluat, 0.86 g Substanz), Fraktion X-3 (1500 bis 2000 ml Eluat, 0.28 g Substanz) und Fraktion X-4 (2000 bis 2800 ml Eluat, 0.15 g Substanz). Fraktion X-2 wurde an RP-8 (Lobar-Fertigsäule, Strömungsgeschwindigkeit: 3 ml/min) mit Methanol/Wasser (55:45) chromatographiert, wobei 3 Fraktionen erhalten wurden: Fraktion XI-1 (bis 140 ml Eluat, 37 mg Substanz), Fraktion XI-2 (140 bis 580 ml Eluat, 340 mg Substanz) und Fraktion XI-3 (580 bis 2280 ml Eluat, 328 mg Substanz). Fraktion XI-2 wurde nun nochmals an Kieselgel (Säule: 20 × 190 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 5 ml/min) mit Benzol/Ethanol (5:1) chromatographiert. Dabei wurden die Fraktionen XII-1 (400 bis 1200 ml Eluat, 180 mg Substanz) und XII-2 (1200 bis 1500 ml Eluat, 100 mg Substanz) erhalten. Fraktion XII-1 wurde aus Aceton/Essigester umkristallisiert, wobei 124.5 mg **8** erhalten werden konnten.

Isolierung der Oligoglycosidsulfate 10 und 11: 150 g Rückstand der ersten Extraktion wurden durch DCCC (stationäre Phase: Wasser, gesättigt mit *n*-Butanol; mobile Phase: *n*-Butanol, gesättigt mit Wasser; Strömungsgeschwindigkeit: 80 ml/h) in die Fraktionen XIII-1 (bis 7 l Eluat, 8 g Substanz), XIII-2 (7 bis 22 l Eluat, 58 g Substanz) und XIII-3 (stationäre Phase) aufgetrennt. Fraktion XIII-2 wurde in 3 Läufen an Kieselgel (Säule: 60 × 330 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 5 ml/min) mit Chloroform/Methanol/Wasser (7:3:0.5) chromatographiert. Die dabei erhaltene Fraktion XIV-2 (560 bis 1300 ml Eluat, 50 g Substanz) wurde weiter an Sephadex LH-20 (Säule: 44 × 600 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 8 ml/min) mit Methanol/Wasser (7:3) aufgetrennt, wobei von 440 bis 760 ml Eluat 31 g Rohglycosid (Fraktion XV-2) isoliert werden konnten. 1.43 g dieses Glycosidgemisches wurden an Kieselgel (Säule: 58 × 330 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 4.5 ml/min) mit *n*-Butanol/*n*-Propanol/Wasser (4:2:1) chromatographiert. Dabei wurde wie folgt fraktioniert: Fraktion XVI-1 (0.5 bis 1.0 l Eluat, 0.39 g Substanz), Fraktion XVI-2 (1.0 bis 1.3 l Eluat, 0.36 g Substanz), Fraktion XVI-3 (1.3 bis 4.1 l Eluat, 0.59 g Substanz). 370 mg von Fraktion XVI-1 wurden an RP-8 (2 Lobar-Fertigsäulen hintereinander, Strömungsgeschwindigkeit: 6.5 ml/min) mit Methanol/Wasser (6:4) chromatographiert. Dabei konnten aus der zwischen 230 und 330 ml Eluat aufgefangenen Fraktion XVII-2 96 mg **11** isoliert werden. 520 mg der Fraktion XVI-3 wurden an RP-8 (Lobar-Fertigsäule, Strömungsgeschwindigkeit: 7.0 ml/min) mit Methanol/Wasser (1:1) chromatographiert. Aus der von 390 bis 560 ml Eluat erhaltenen Fraktion XVII-6 wurden 70 mg **10** isoliert. Diese wurden aus Methanol umkristallisiert. Dabei erhielt man 40 mg farblose Nadeln von Verbindung **10**. Ausbeute (bezogen auf Frischmasse der ganzen Tiere): 0.0012% **10** und 0.0015% **11**.

3β,6α-Dihydroxy-5α-pregn-9(11)-en-20-on (1): Farblose Nadeln mit Schmp. 176.0–178.5°C (aus Essigester/Hexan) [Lit.³): 177.2–178.8°C], Misch.-Schmp. 177.0–178.5°C. Die spektroskopischen Daten (FD-MS, ¹H-NMR, IR, CD, ORD und [α]_D) waren identisch mit denen einer authentischen Probe.

3β,6α,20ξ-Trihydroxy-5α-cholesta-9(11),24-dien-23-on (2): Farblose Nadeln mit Schmp. 154.5 bis 156.0°C (aus Methanol/Wasser) [Lit.⁴): 154.8–156.4°C], Misch.-Schmp. 154.0–156.0°C. Die spektroskopischen Daten (EI-MS, ¹H-NMR, IR, ¹³C-NMR und [α]_D) waren identisch mit denen einer authentischen Probe.

3β,6α,20ξ-Trihydroxy-5α-cholest-9(11)-en-23-on (3): Farblose Nadeln mit Schmp. 163.0 bis 166.0°C (aus Aceton/Hexan) [Lit.⁴): 163.1–165.9°C], Misch.-Schmp. 163.0–166.0°C. Die spektroskopischen Daten (¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR und [α]_D) waren identisch mit denen einer authentischen Probe.

Acetylierung von 3: Diese wurde nach der früher beschriebenen Methode⁴⁾ durchgeführt und lieferte **3 β ,6 α -Diacetoxy-20 ξ -hydroxy-5 α -cholest-9(11)-en-23-on (6)** mit Schmp. 149.0 – 152.0 °C (aus Hexan) [Lit.⁴⁾: 149.3 – 152.1 °C], Misch.-Schmp. 149.0 – 152.0 °C. Die spektroskopischen Daten (CD, IR und ¹H-NMR) waren identisch mit denen einer authentischen Probe.

3 β ,6 α -Dihydroxy-5 α -cholesta-9(11),24-dien-23-on (4): Farblose Nadeln mit Schmp. 168.4 bis 170.0 °C (aus Benzol/Essigester/Hexan) und $[\alpha]_D^{20} = +4.12$ ($c = 0.12$ in Methanol). – FD-MS: $m/z = 415$ (35%, M + H), 414 (100%, M⁺). – Hochoaufgelöstes EI-MS: C₂₇H₄₂O₃ (27%, M⁺) ber. 414.313, gef. 414.312; C₂₁H₃₂O₂ (88%, M – C₆H₁₀O) ber. 316.240, gef. 316.242; C₂₁H₃₀O (80%, M – C₆H₁₀O – H₂O) ber. 298.230, gef. 298.233. – IR (KBr): 3438 (OH), 1685, 1620 cm⁻¹ (Enon). – ¹H-NMR (C₅D₅N): $\delta = 0.63$ (s; 3H, 13-CH₃), 1.08 (s; 3H, 10-CH₃), 1.05 (d, $J = 6$ Hz; 3H, 20-CH₃), 1.78 (d, $J = 1$ Hz; 3H, 26-H₃), 2.23 (d, $J = 1$ Hz; 3H, 27-H₃), 3.97 (m; 2H, 3 α - und 6 β -H), 5.39 (m; 1H, 11-H), 6.18 (m; 1H, 24-H). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.63$ (s; 3H, 13-CH₃), 0.95 (s; 3H, 10-CH₃), 0.92 (d, $J = 6$ Hz; 3H, 20-CH₃), 1.88 (d, $J = 1$ Hz; 3H, 26-H₃), 2.14 (d, $J = 1$ Hz; 3H, 27-H₃), 3.57 (m; 2H, 3 α - und 6 β -H), 5.29 (m; 1H, 11-H), 6.05 (m; 1H, 24-H). – CD ($c = 0.30$ in Methanol): $[\Theta]$ (nm) = 0 (395), –1610 (325, Tal), –276 (270) [siehe Abb. 1]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): siehe Tab. 1.

Acetylierung von 4: 18.2 mg **4** wurden in 3.0 ml Pyridin/Acetanhydrid (1 : 1) 3 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch in ca. 40 ml Eis/Wasser gegeben und dreimal mit je 20 ml Chloroform extrahiert. Das aus der getrockneten Chloroformlösung erhaltene Reaktionsprodukt wurde durch HPLC (Säule: Radial-PAK A, Strömungsgeschwindigkeit: 3.0 ml/min) mit Hexan/Essigester (10 : 1) gereinigt. Dabei wurden 11.2 mg **3 β ,6 α -Diacetoxy-5 α -cholesta-9(11),24-dien-23-on (7)** als kristallines Pulver mit Schmp. 112.9 – 115.0 °C und $[\alpha]_D^{21} = +0.17$ ($c = 0.161$ in Methanol) erhalten. – CD ($c = 0.161$ in Methanol): $[\Theta]$ ²¹ (nm) = 0 (396), –758 (324, Tal) [siehe Abb. 1]. – IR (Film): 1740 (Acetyl), 1695 (C=O), 1610 (C=C), 1245 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.62$ (s; 3H, 13-CH₃), 1.01 (s; 3H, 10-CH₃), 0.91 (d, $J = 6$ Hz; 3H, 20-CH₃), 1.87 (s; 3H, 26-H₃), 2.03 (s; 6H, 2 O – CO – CH₃), 2.14 (s; 3H, 27-H₃), 4.75 (m; 2H, 3 α - und 6 β -H), 5.31 (m; 1H, 11-H), 6.04 (s; 1H, 24-H). – EI-MS: $m/z = 498$ (4.3%, M⁺), 438 (1%, M – CH₃COOH), 340 (15%), 280 (13%), 149 (13%), 125 (17%), 105 (12%), 98 (100%), 83 (75%). – Hochoaufgelöstes EI-MS: C₃₁H₄₆O₅ (M⁺) ber. 498.335, gef. 498.334 (MS); C₂₉H₄₂O₃ (M – CH₃COOH) ber. 438.309, gef. 438.309 (MS).

Lit.-Daten^{8b)} für **7**: Öl. – Hochoaufgelöstes EI-MS: C₃₁H₄₆O₅ (M⁺) gef. 498.334. – IR (Film): 1740, 1695, 1610, 1250 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.64$ (s; 3H), 1.03 (s; 3H), 1.89 (s; 3H), 2.15 (s; 3H), 0.92 (d, $J = 6$ Hz; 3H), 2.04 (s; 6H), 4.75 (m; 2H), 5.33 (d, $J = 4$ Hz; 1H), 6.06 (s; 1H).

3 β ,6 α -Dihydroxy-5 α -cholest-9(11)-en-23-on (5): Farblose Nadeln mit Schmp. 171.8 – 174.6 °C (aus Aceton/Hexan) und $[\alpha]_D^{19} = +34.0$ ($c = 0.21$ in Methanol). – CD ($c = 0.21$ in Methanol): $[\Theta]$ (nm) = 0 (370), –3200 (287, Tal), 0 (221) [siehe Abb. 1]. – IR (KBr): 3370 (OH), 1710 cm⁻¹ (C=O). – FD-MS: $m/z = 417$ (100%, M + H), 416 (8%, M⁺), 400 (10%). – EI-MS: $m/z = 416$ (29%, M⁺), 399 (37%), 383 (29%), 365 (22%), 359 (34%), 341 (80%), 316 (100%), 301 (52%), 298 (100%), 283 (50%), 265 (44%), 108 (82%), 95 (100%). – C₂₇H₄₄O₃ ber. 416.329, gef. 416.330 (MS). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.63$ (s; 3H, 13-CH₃), 0.95 (s; 3H, 10-CH₃), 0.91 [d, $J = 8$ Hz; 9H, 20-CH₃ und 25-(CH₃)₂], 3.56 (m; 2H, 3 α - und 6 β -H), 5.30 (m; 1H, 11-H).

C₂₇H₄₄O₃ (416.6) Ber. C 77.84 H 10.65 Gef. C 78.00 H 10.70

Lit.-Daten^{8b)} für **5**: Schmp. 167 – 169 °C. – IR: 3320, 1715 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.65$ (s; 3H), 0.96 (s; 3H), 0.93 (d, $J = 7$ Hz; 9H), 3.62 (m; 2H), 5.32 (d; 1H). – EI-MS: $m/z = 416$ (M⁺), 316, 301, 298, 265, 108, 95.

Monocalciumsalz von Bis[6 α ,20 ξ -dihydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-on (8)]: Schmp. 166.0–167.8 °C (aus Aceton/Essigester), $[\alpha]_D^{20} = -5.1$ ($c = 0.45$ in Methanol). – IR (KBr): 3425 (OH), 1690 (C=O), 1384, 1372 (Isopropyl), 1225 cm^{-1} (Sulfat). – FAB-MS (Glycerin): $m/z = 1101$ (M + K) [Abb. 2]. – FD-MS: $m/z = 432$ \langle [M + 2H – Ca(SO₃)₂]/2 \rangle , 414 (25%, 432 – H₂O), 396 (100%, 432 – 2 H₂O), 378 (78%, 432 – 3 H₂O), 332 (22%, 432 – C₆H₁₂O), 314 (80%, 332 – H₂O), 296 (64%, 332 – 2 H₂O), 279 (24%, 296 – OH). – Bei der quantitativen Atom-Flammen-Spektrometrie wurde nur Calcium gefunden. – ¹H-NMR (C₅D₅N): $\delta = 0.86$ (s; 3H, 13-CH₃), 0.98 (s; 3H, 10-CH₃), 0.91 [d, $J = 7$ Hz; 6H, 25-(CH₃)₂], 1.66 (s; 3H, 20-CH₃), 2.63, 2.85 (q, $J = 14$ Hz, AB-System; 2H, 22-H₂), 3.78 (m; 1H, 6 β -H), 4.90 (m; 1H, 3 α -H), 5.20 (m; 1H, 11-H). – ¹³C-NMR (C₅D₅N): siehe Tab. 1.

C₅₄H₈₆CaO₁₄S₂ × 5 H₂O (1153.5) Ber. C 56.23 H 8.39 Ca 3.47 S 5.56
Gef. C 56.32 H 8.28 Ca 3.46 S 5.97

Solvolyse und Acetylierung von 8: 42.4 mg **8** wurden in 1.5 ml Pyridin 15 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 3 ml 1,4-Dioxan zugegeben und weitere 75 min unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in ca. 40 ml Eis/Wasser gegeben und mit 75 ml Essigester extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Essigesterlösung wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand 4h in einem Gemisch aus 1.5 ml Pyridin und 3 ml Acetanhydrid bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde in ca. 20 ml Eis/Wasser gegeben und dreimal mit je 10 ml Chloroform ausgeschüttelt. Das nach Eindampfen der Chloroformlösung i. Vak. erhaltene Reaktionsprodukt wurde an 5.0 g Kieselgel mit Hexan/Essigester (6:1) chromatographiert. Man erhielt 14 mg Acetat **6** als farblose Nadeln mit Schmp. 150.0–154.2 °C. Dieses Acetat zeigte keine Schmelzpunktsdepression bei einem Misch.-Schmp. von 149.5–154.8 °C mit dem Acetat von Verbindung **3**.

Oxidation, Solvolyse und Acetylierung von 8: 88.2 mg **8** wurden mit 100 mg Chromtrioxid in 2 ml Pyridin 3h bei 37 °C gerührt. Danach wurden 20 ml Eis/Wasser zugegeben, und das Gemisch wurde mit 75 ml *n*-Butanol ausgeschüttelt. Die butanolische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die dabei erhaltene 319 mg Rückstand wurden erst 15 min mit 3 ml Pyridin und nach Zugabe von 6 ml 1,4-Dioxan weitere 75 min unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Gemisch in 20 ml Eis/Wasser gegeben und mit 60 ml Essigester extrahiert. Der aus der Essigesterlösung erhaltene Extrakt von 58 mg wurde in 7.5 ml Acetanhydrid/Pyridin (2:1) 4h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in ca. 20 ml Eis/Wasser gegeben und dreimal mit je 10 ml Chloroform ausgeschüttelt. Das aus der mit Magnesiumsulfat getrockneten und i. Vak. eingedampften Chloroformlösung erhaltene Reaktionsprodukt wurde an 6 g Kieselgel mit Hexan/Essigester (3:1) chromatographiert. Man erhielt 13 mg 3 β -Acetoxy-20 ξ -hydroxy-5 α -cholest-9(11)-en-6,23-dion (**9**) als farblose Nadeln mit Schmp. 170.7–173.4 °C (aus Hexan/Essigester) und $[\alpha]_D^{21} = -20.8$ ($c = 0.102$ in Chloroform). – CD ($c = 0.163$ in Methanol): $[\Theta]^{21}$ (nm) = 0 (335), –3640 (288, Tal), 0 (230). – IR (CCl₄): 3500 (OH), 1738 (C=O), 1370, 1364 (Isopropyl), 1242, 1025 cm^{-1} (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.79$ (s; 3H, 13-CH₃), 0.91 (s; 3H, 10-CH₃), 0.92 [d, $J = 6$ Hz; 6H, 25-(CH₃)₂], 1.34 (s; 3H, 20-CH₃), 2.03 (s; 3H, O–CO–CH₃), 2.53 (s; 2H, 22-H₂), 4.65 (m; 1H, 3 α -H), 5.49 (m; 1H, 11-H). – EI-MS (30 eV): $m/z = 454$ (2%, M – H₂O), 372 (100%, M – C₆H₁₂O), 312 (55%, 372 – CH₃COOH), 297 (49%), 286 (97%), 279 (40%), 227 (100%), 209 (71%), 100 (64%), 85 (85%).

C₂₉H₄₄O₅ (472.6) Ber. C 73.69 H 9.38 Gef. C 73.62 H 9.22

Lit.-Daten⁷⁾ für **9**: Schmp. 178–179 °C, $[\alpha]_D^{18} = -16$ (Chloroform). – CD (Methanol): $[\Theta]$ (nm) = 0 (326), –7420 (293, Tal), 0 (241). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.81$ (s; 3H), 0.91 (s; 3H), 1.34 (s; 3H), 0.92 (d, $J = 6$ Hz; 6H), 2.02 (s; 3H), 2.54 (s; 2H), 4.50–4.75 (m; 1H), 5.49 (m; 1H). – EI-MS (70 eV): $m/z = 454$ (1%), 372 (5%), 85 (20%), 43 (100%).

Mononatriumsalz von 6 α -[(O- β -D-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-O- β -D-fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O-[β -D-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-O- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -D-chinovopyranosyl)oxy]-20 ξ -hydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-on (10): Schmp. 208 – 212 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{18} = -7.0$ ($c = 0.45$ in Wasser). – CD ($c = 0.0885$ in Wasser): $[\Theta]^{18}$ (nm) = 0 (325), – 1824 (280, Tal), 0 (224). – IR (KBr): 3407 (OH), 1692 (C=O), 1640 (C=C), 1210, 1240 (Sulfat), 1061 cm^{-1} (C–O). – Bei der quantitativen Atom-Flammen-Spektrometrie wurde nur Natrium gefunden. – FAB-MS (Glycerin): siehe Abb. 3. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): siehe Tab. 2 und 3.

$\text{C}_{62}\text{H}_{101}\text{NaO}_{31}\text{S} \times 5 \text{H}_2\text{O}$ (1487.6) Ber. C 50.06 H 7.52 Na 1.55 Gef. C 49.95 H 7.54 Na 1.43

Saure Hydrolyse von 10: 2 mg 10 wurden in 1 ml 2 N H_2SO_4 4 h hydrolysiert und analog der in Lit.⁵⁾ beschriebenen Methode gas- und dünnstichtchromatographisch untersucht. Folgende Kohlenhydrate wurden (bei GC als Trimethylsilyl-Derivate) identifiziert: a) DC: Chinovose ($R_F = 0.56$), Fucose ($R_F = 0.47$), Xylose ($R_F = 0.43$); b) GC: Chinovose (t_R [min] = 13.1, 16.8), Fucose (t_R [min] = 7.2, 8.1, 10.4), Xylose (t_R [min] = 11.0, 14.6), im Verhältnis 3 : 2 : 1.

Enzymatische Hydrolyse von 10: 100 mg 10 wurden in 33 ml Essigsäure/Natriumacetat-Puffer (pH 4.5) gelöst, mit 107 mg β -Glycosidase von *Charonia lampas* versetzt und 6 h bei 39 – 40 °C inkubiert. Danach wurden zu dem Gemisch 0.5 ml Ethanol gegeben, bei 65 °C wurde filtriert und das Filtrat dreimal mit je 10 ml *n*-Butanol extrahiert. Die butanolische Phase wurde i. Vak. eingedampft, wobei ein Rückstand von 94 mg blieb. Dieses Hydrolysegemisch wurde an Kieselgel (Säule: 20 \times 270 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 2.8 ml/min) mit Chloroform/Methanol/Wasser (7.5 : 2.8 : 0.5) chromatographiert. Dabei wurde wie folgt fraktioniert: von 187 bis 255 ml Eluat kamen 5 mg reines Aglyconsulfat 14. Die Fraktion von 334 bis 461 ml (16 mg) wurde nochmals an Kieselgel (Säule: 20 \times 360 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 0.5 ml/min) mit *n*-Butanol/*n*-Propanol/Wasser (3 : 2 : 1) nachgetrennt, wobei von 94 bis 170 ml Eluat 14 mg reines Triosid 13 erhalten wurden. Die dritte Fraktion, von 462 bis 765 ml Eluat, enthielt 66 mg Substanz und bestand aus einem Gemisch zweier Verbindungen, wobei die polarere nicht umgesetztes Ausgangsmaterial 10 war. Diese beiden Substanzen wurden durch Chromatographie an Kieselgel (Säule: 20 \times 360 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 0.5 ml/min) mit *n*-Butanol/*n*-Propanol/Wasser (3 : 2 : 1) getrennt, wobei im Eluat von 194 bis 235 ml 25 mg Pentaosid 12 und im Eluat von 245 bis 294 ml 21 mg 10 erhalten wurden.

Mononatriumsalz von 6 α -[(O- β -D-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 4)]-O-[β -D-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-O- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -D-chinovopyranosyl)oxy]-20 ξ -hydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-on (12): Schmp. 221 – 224 °C (Zers.). – IR (KBr): 3400 (OH), 1690 (C=O), 1640 (C=C), 1210, 1240 (Sulfat), 1060 cm^{-1} (C–O). – CD ($c = 1.0$ in Methanol): $[\Theta]^{23}$ (nm) = 0 (330), – 1712 (283, Tal), 0 (230). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): siehe Tab. 2 und 3.

Mononatriumsalz von 6 α -[(O- β -D-Chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -D-chinovopyranosyl)oxy]-20 ξ -hydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-on (13): $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): $\delta = 0.89, 0.90$ [2 d, $J = 6.6$ Hz; 6H, 25-(CH_3)₂], 0.96 (s; 3H, 13- CH_3), 1.01 (s; 3H, 10- CH_3), 1.60 (s; 3H, 20- CH_3), 1.57 (d, $J = 2$ Hz; 6H, 2 \times 5- CH_3 von Chinovose), 2.61, 2.79 (d, $J = 14$ Hz, AB-System; 2H, 22- H_2). $^1\text{H-NMR}$ (70 °C): $\delta = 4.74, 4.90, 5.14$ (je 1 d, $J = 7.25$ Hz; je 1H, anomere Protonen). – Schmp. und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) stimmten mit den Lit.-Daten²⁾ überein.

Mononatriumsalz von 6 α ,20 ξ -Dihydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-on (14): Schmp., $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und R_F -Wert stimmten mit den Lit.-Daten²⁾ überein.

Solvolyse und Retro-Aldol-Reaktion von 12: 15 mg **12** wurden in 2.5 ml 1,4-Dioxan/Pyridin (4:1) gelöst und 2.4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit 8 ml Wasser versetzt und dreimal mit *n*-Butanol (10, 5 und 5 ml) extrahiert. Der Butanolextrakt wurde i. Vak. eingedampft und in 2.5 ml 1,4-Dioxan/Pyridin (1:4) 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 8 ml Wasser zugegeben und das Gemisch dreimal mit *n*-Butanol (10, 5 und 5 ml) extrahiert. Die butanolische Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand an Kieselgel (Säule: 10 × 200 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 0.24 ml/min) mit Chloroform/Methanol (7:2) chromatographiert. Aus dem Eluat von 58 bis 115 ml konnten 5 mg reines 6 α -[[*O*- β -*D*-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- β -*D*-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*-[[β -*D*-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-*O*- β -*D*-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)]- β -*D*-chinovopyranosyl]oxy]-3 β -hydroxy-5 α -pregn-9(11)-en-20-on (**15**) mit Schmp. 253–255 °C erhalten werden. – IR (KBr): 3400 (OH), 1695 (C=O), 1640 (C=C), 1065 cm⁻¹ (C–O).

Solvolyse und Acetylierung von 14: 18 mg **14** wurden in 5 ml Pyridin und 1 ml 1,4-Dioxan analog der für Verbindung **8** zuvor beschriebenen Methode aufgearbeitet. Man erhielt 5 mg Acetat **6** als farblose Nadeln mit Schmp. 149–150 °C (aus Hexan). Dieses Acetat zeigte beim Misch.-Schmp. mit dem aus Verbindung **8** erhaltenen Acetat keine Schmelzpunktsdepression.

Solvolyse von 10: 105 mg **10** wurden in 2.5 ml Pyridin/1,4-Dioxan (4:1) gelöst und 140 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 7.5 ml Wasser zugegeben und das Gemisch dreimal mit *n*-Butanol (10, 5 und 5 ml) extrahiert. Der Butanolextrakt wurde i. Vak. eingedampft und an Kieselgel (Säule: 20 × 370 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 3.2 ml/min) mit Chloroform/Methanol/Wasser (7.5:2.8:0.5) chromatographiert. Dabei wurden aus dem Eluat von 260 bis 312 ml 53 mg 6 α -[[*O*- β -*D*-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-*O*- β -*D*-fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- β -*D*-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*-[[β -*D*-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-*O*- β -*D*-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)]- β -*D*-chinovopyranosyl]oxy]-3 β ,20 ξ -dihydroxy-5 α -cholest-9(11)-en-23-on (**16**) mit Schmp. 226–229 °C (aus *n*-Propanol) erhalten. – FD-MS: *m/z* = 1317 (3%, M + Na), 1233 (6%, M + K – C₆H₁₂O), 1217 (100%, M + Na – C₆H₁₂O), 1087 (11%, 1233 – C₆H₁₀O₄), 1071 (85%, 1217 – C₆H₁₀O₄), 941 (9%, 1087 – C₆H₁₀O₄), 925 (85%, 1071 – C₆H₁₀O₄), 779 (6%, 925 – C₆H₁₀O₄). – ¹³C-NMR (C₅D₅N): siehe Tab. 2 und 3.



Methylierung von 16: 350 mg Natriumhydrid wurden in 3 ml Dimethylsulfoxid gegeben und 15 min unter Stickstoff bei 80 °C gerührt. Danach wurde noch 10 min bei Raumtemp. gerührt. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung von 91 mg **16** in 3 ml Dimethylsulfoxid gegeben, 15 min gerührt und dann mit 4 ml Methyljodid versetzt. Nach 1stdg. Rühren unter Stickstoff bei Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch in 100 ml Eis/Wasser gegeben und dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformphasen wurden fünfmal mit je 100 ml Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die aus dem Chloroformextrakt erhaltenen 93.9 mg Reaktionsprodukt wurden an 13 g Kieselgel mit Hexan/Aceton (3:1) chromatographiert. Dabei erhielt man 28.2 mg *permethyliertes 16*. – DC (Kieselgel): *R_F* = 0.15 Hexan/Aceton (3:1). – IR (CCl₄): 1702 cm⁻¹ (C=O), keine OH-Bande. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.52 (s; 3H, 13-CH₃), 0.94 (s; 3H, 10-CH₃), 2.16 (s; 3H, 20-CH₃), 5.34 (m; 1H, 11-H), 4.23 (d, *J* = 8.5 Hz; 1H), 4.40 (d, *J* = 8.0 Hz; 1H), 4.48 (d, *J* = 6.5 Hz; 1H), 4.53 (d, *J* = 7.5 Hz; 1H), 4.55 (d, *J* = 7.0 Hz; 1H), 4.80 (d, *J* = 7.0 Hz; 1H) [1H = anomere Protonen der Zucker].

Darstellung und Identifizierung der Alditolacetate von 10: Die Alditolacetate von **10** wurden analog der in Lit.⁵⁾ beschriebenen Methode dargestellt. Danach konnten die folgenden Acetate durch GC-MS identifiziert werden: 3-gebundenes Chinovitol (1,3,5-Tri-*O*-acetyl-2,3-di-*O*-methylchinovitol) (*t_R* [min] = 5.67; *m/z* = 233, 201, 173, 159, 131, 117, 101, 89, 43), 2,4-gebundenes Xylitol (1,2,4,5-Tetra-*O*-acetyl-3-*O*-methylxylitol) (*t_R* [min] = 9.20; *m/z* = 189, 129,

87, 43), terminales Chinovitol (1,5-Di-*O*-acetyl-2,3,4-tri-*O*-methylchinovitol) (t_R [min] = 3.47; m/z = 175, 161, 131, 117, 115, 101, 89, 72, 43), 2-gebundenes Chinovitol (1,2,5-Tri-*O*-acetyl-3,4-di-*O*-methylchinovitol) (t_R [min] = 5.33; m/z = 189, 131, 129, 115, 99, 89, 87, 43), 3-gebundenes Fucitol (1,3,5-Tri-*O*-acetyl-2,4-di-*O*-methylfucitol) (t_R [min] = 6.37; m/z = 233, 173, 159, 131, 117, 101, 89, 43) und terminales Fucitol (1,5-Di-*O*-acetyl-2,3,4-tri-*O*-methylfucitol) (t_R [min] = 4.03; m/z = 207, 175, 161, 131, 117, 115, 101, 89, 72, 43).

*Monoammoniumsalz von 6 α -[(*O*- β -*D*-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2))-*O*- β -*D*-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 4))-*O*-[β -*D*-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-*O*- β -*D*-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -*D*-chinovopyranosyl]oxy]-20 ξ -hydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholest-9(11)-en-23-on (11):* Schmp. 207–210°C (Zers.) (aus Methanol), $[\alpha]_D^{23}$ = +2.7 (c = 1.0 in Methanol). – CD (c = 1.0 in Methanol): $[\Theta]^{23}$ (nm) = 0 (325), –887, (287, Tal), 0 (225). – IR (KBr): 3400 (OH), 1690 (C=O), 1640 (C=C), 1400 (NH₄⁺), 1210, 1240 (Sulfat), 1060 cm⁻¹ (C–O). – ¹³C-NMR (C₅D₅N): siehe Tab. 2 und 3. – FAB-MS [Wasser/Tris(2-hydroxyethyl)amin]: siehe Abb. 4.

C₅₆H₉₅NO₂₇S × H₂O (1264.4) Ber. C 53.15 H 7.73 N 1.11 S 2.54
Gef. C 53.16 H 7.99 N 0.95 S 2.60

Saure Hydrolyse von 11: 2 mg 11 wurden in 1.0 ml 2 N HCl 1 h auf 95°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit je 2 ml Ether extrahiert und die wäßrige Lösung mit einem Stickstoffstrom bei Raumtemp. und danach im Exsikkator getrocknet. Der Rückstand wurde mit 5 Tropfen Trimethylsilylimidazol versetzt und 10 min bei Raumtemp. stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde gaschromatographisch untersucht [2% Silicon OV-17 auf Schimalite W (80–100 mesh), 3 mm × 2.0 m, N₂-Druck: 1.0 kg/cm², H₂-Druck: 1.0 kg/cm², Luft-Druck: 1.7 kg/cm², Säulen-Temp.: 130°C, Detektor-Temp.: 200°C, Injektor-Temp.: 200°C]. Dabei konnten die folgenden Kohlenhydrate als Trimethylsilyl-Derivate identifiziert werden: Fucose (t_R [min] = 8.95, 10.0, 12.9), Xylose (t_R [min] = 13.4, 17.9) und Chinovose (t_R [min] = 16.0, 20.2). Aus der Fläche unter den Peaks ergab sich das Verhältnis von Fucose:Xylose:Chinovose = 1:1:3.

Solvolyse von 11: Die Solvolyse von 200 mg 11 wurde analog der zuvor für das Glycosid 10 beschriebenen Methode durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde an Kieselgel (Säule: 20 × 370 mm, Strömungsgeschwindigkeit: 3.0 ml/min) mit Chloroform/Methanol (7:2) chromatographiert. Aus dem Eluat zwischen 397 und 630 ml wurden 147 mg 6 α -[(*O*- β -*D*-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2))-*O*- β -*D*-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 4))-*O*-[β -*D*-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-*O*- β -*D*-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -*D*-chinovopyranosyl]oxy]-3 β ,20 ξ -dihydroxy-5 α -cholest-9(11)-en-23-on (17): Schmp. 223–225°C (aus *n*-Propanol) erhalten. – FD-MS: m/z = 1071 (100%, M + Na – C₆H₁₂O), 925 (47%, 1071 – C₆H₁₀O₄), 779 (25%, 925 – C₆H₁₀O₄), 147 (41%, C₆H₁₁O₄). – ¹³C-NMR (C₅D₅N): siehe Tab. 2 und 3.

C₅₆H₉₂O₂₄ × 3 H₂O (1203.4) Ber. C 55.89 H 8.21 Gef. C 55.68 H 7.90

Retro-Aldol-Reaktion von 17: 81 mg 17 wurden in 4 ml einer 0.66 N Lösung von Natriummethanolat in Methanol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 8 ml Methanol zugegeben und mit Dowex 50W-X8 neutralisiert. Die Lösung wurde abfiltriert und der Ionenaustauscher mehrmals mit Methanol gewaschen. Die vereinigten methanolischen Lösungen wurden i. Vak. eingedampft, und der Rückstand wurde an Kieselgel (Säule: 20 × 150 mm) mit Chloroform/Methanol (7:2) vorgetrennt. Die von 120 bis 280 ml Eluat aufgefangene Fraktion (73 mg) wurde an RP-8 (2 Lobar-Fertigsäulen hintereinander, Strömungsgeschwindigkeit: 6.1 ml/min) mit Methanol/Wasser (75:25) chromatographiert. Aus dem Eluat zwischen 226 und 350 ml wurden 41 mg 6 α -[(*O*- β -*D*-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2))-*O*- β -*D*-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 4))-*O*-[β -*D*-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-*O*- β -*D*-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -*D*-chinovopyranosyl]oxy]-3 β -hydroxy-5 α -pregn-9(11)-en-20-on (18) mit Schmp. 256–258°C (aus *n*-Propanol) [Misch.-Schmp. mit 15:

249–251 °C] erhalten. – IR (KBr): 3400 (OH), 1695 (C=O), 1640 (C=C), 1065 cm^{-1} (C–O). – FD-MS: m/z = 1509 (3%, M + Na + 3 C₆H₁₀O₄), 1379 (3%, M + K + 2 C₆H₁₀O₄), 1363 (4%, M + Na + 2 C₆H₁₀O₄), 1233 (11%, M + K + C₆H₁₀O₄), 1217 (16%, M + Na + C₆H₁₀O₄), 1087 (54%, M + K), 1071 (100%, M + Na), 941 (10%, M + K – C₆H₁₀O₄), 925 (12%, M + Na – C₆H₁₀O₄), 147 (19%, C₆H₁₁O₄). – ¹³C-NMR (C₅D₅N): siehe Tab. 2 und 3.

C₅₀H₈₀O₂₃ × 2 H₂O (1085.2) Ber. C 55.34 H 7.80 Gef. C 55.06 H 7.59

Methylierung von 17: 92 mg **17** wurden analog der zuvor für Verbindung **16** beschriebenen Methode methyliert. Das erhaltene Reaktionsgemisch von 109 mg wurde an RP-8 (2 Lobar-Fertigsäulen hintereinander, Strömungsgeschwindigkeit: 6.3 ml/min) mit Methanol/Wasser (95:5) in vier Fraktionen aufgetrennt: Fraktion 1 (210 bis 260 ml Eluat, 14 mg), Fraktion 2 (261 bis 342 ml Eluat, 34 mg), Fraktion 3 (343 bis 380 ml Eluat, 11 mg), Fraktion 4 (381 bis 475 ml Eluat, 14 mg Substanz). Während die Fraktionen 1 und 4 aus einem komplexen Gemisch vieler Verbindungen bestanden, konnten aus den Fraktionen 2 und 3 durch HPLC (Radial-PAK Cartridge C-18, Strömungsgeschwindigkeit: 1.0 ml/min) mit Methanol/Wasser (95:5) vier reine Verbindungen erhalten werden: t_R [min] = 18.2, 1 mg, Schmp. 76–78 °C; t_R [min] = 20.4, 11 mg, Schmp. 83–86 °C; t_R [min] = 23.6, 2.5 mg, Schmp. 72–75 °C; t_R [min] = 29.2, 6 mg, Schmp. 87–92 °C. Die Verbindung mit der Retentionszeit t_R = 20.4 wurde für die weiteren Untersuchungen benutzt: IR (CCl₄): 1695 (C=O), 1085 cm^{-1} (C–O), keine OH-Bande. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.57 (s; 3H, 13-CH₃), 0.94 (s; 3H, 10-CH₃), 1.01, 1.08, 1.13 [3 s; je 3H, 21-CH₃]₃, 5.35 (m; 1H, 11-H), 4.23 (d, J = 7.5 Hz; 1H), 4.40 (d, J = 7 Hz; 1H), 4.55 (d, J = 6.5 Hz; 1H), 4.57 (d, J = 7 Hz; 1H), 4.83 (d, J = 6.5 Hz; 1H) [1H = anomere Protonen der Zucker].

Methanolyse des Methylierungsproduktes von 17 mit Schmp. 83–86 °C: 8 mg des Methylierungsproduktes wurden 2 h unter Stickstoff mit 2 ml 10proz. Salzsäure in Methanol unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit 15 ml Methanol verdünnt und mit Silbercarbonat neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlags wurde die Lösung mit einem Stickstoffstrom getrocknet. Der Rückstand wurde in 5 Tropfen Aceton gelöst und gaschromatographisch [Säule: 10% 1,4-Butandiy succinat auf Chromosorb W (60–80 mesh); H₂-Druck: 1.0 kg/cm²; N₂-Druck: 1.0 kg/cm²; Luft-Druck: 1.0 kg/cm²; Säulen-Temp.: a) 162 °C, b) 128 °C; Detektor-Temp.: a) 198 °C, b) 190 °C; Injektor-Temp.: a) 185 °C, b) 220 °C] untersucht, wobei die folgenden methylierten Zucker identifiziert werden konnten: Methyl-2,3,4-tri-*O*-methyl- β -D-chinovopyranosid mit t_R [min] = 2.4 (b); Methyl-2,3,4-tri-*O*-methyl- α -D-chinovopyranosid mit t_R [min] = 1.2 (a), 3.5 (b); Methyl-2,3,4-tri-*O*-methyl- α -D-fucopyranosid mit t_R [min] = 1.85 (a), 6.2 (b); Methyl-3,4-di-*O*-methyl- α -D-chinovopyranosid mit t_R [min] = 2.3 (a), 7.8 (b); Methyl-2,4-di-*O*-methyl- β -D-chinovopyranosid mit t_R [min] = 8.4 (b); Methyl-3,4-di-*O*-methyl- β -D-chinovopyranosid mit t_R [min] = 2.8 (a), 9.8 (b); Methyl-2,4-di-*O*-methyl- α -D-chinovopyranosid mit t_R [min] = 3.5 (a), 13.0 (b); Methyl-3-*O*-methyl- α -D-xylopyranosid mit t_R [min] = 8.7 (a), 35.6 (b); Methyl-3-*O*-methyl- β -D-xylopyranosid mit t_R [min] = 13.3 (a), 58.9 (b).

Das Reaktionsgemisch der Methanolyse wurde an Kieselgel (Dünnschichtplatte 5 × 10 cm) mit Essigester/Chloroform (5:2) getrennt, wobei das 3-*O*-Methylglycon **19** und das Tri-*O*-methylmonoglycosid **20** erhalten wurden. Beide Fraktionen wurden nochmals an RP-8 (je eine Dünnschichtplatte 7 × 5 cm) mit Methanol/Wasser (95:5) gereinigt, wobei 0.1 mg **19** (R_F = 0.33) und 1.7 mg **20** (R_F = 0.23) erhalten wurden.

3 β -Methoxy-21-trimethyl-6 α -hydroxy-5 α -pregn-9(11)-en-20-on (19): FD-MS: m/z = 411 (29%, M + Na), 388 (100%, M⁺). – EI-MS: m/z = 388 (15%, M⁺), 370 (30%, M – H₂O), 285 (53%, M – H₂O – Seitenkette).

6 α -(2,4-Di-*O*-methyl- β -D-chinovopyranosyloxy)-3 β -methoxy-21-trimethyl-5 α -pregn-9(11)-en-20-on (20): FD-MS: m/z = 562 (100%, M⁺), 371 (37%), 175 (35%); siehe Text. – ¹H-NMR

(CDCl₃): δ = 0.58 (s; 3H, 13-CH₃), 0.96 (s; 3H, 10-CH₃), 1.02, 1.09, 1.14 [3 s; je 3H, 21-(CH₃)₃], 3.37 (s; 3H, 3-OCH₃), 3.57, 3.61 (2s; je 3H, 2 OCH₃ im Zuckerrest), 4.30 (d, J = 7.8 Hz; 1H, 1-H der Chinovose), 5.35 (m; 1H, 11-H).

Solvolyse und Retro-Aldol-Reaktion des Natriumsalzes von 6 α -[(O- β -D-Fucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-chinovopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-O- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -D-chinovopyranosyl)oxy]-20 ξ -hydroxy-3 β -(sulfooxy)-5 α -cholesta-9(11),24-dien-23-on (21, Acanthaglycosid A): 226 mg des aus *Acanthaster planci* isolierten Glycosids **21**⁴⁾ wurden in 5 ml Pyridin/1,4-Dioxan (4:1) 140 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch in 15 ml Wasser gegeben und dreimal mit je 10 ml *n*-Butanol extrahiert. Der Butanolextrakt wurde i. Vak. eingedampft und an 9 g Kieselgel mit Chloroform/Methanol/Wasser (7:3:0.5) chromatographiert, wobei 161 mg einheitliches Solvolysprodukt erhalten wurden. Dieses Produkt wurde in 8 ml einer 0.66 N Lösung von Natriummethanolat in Methanol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde die Reaktionslösung mit 15 ml Methanol verdünnt, mit Dowex 50W-X8 neutralisiert, filtriert und i. Vak. eingedampft. Der dabei erhaltene Rückstand von 113 mg wurde an 60 g Kieselgel mit Chloroform/Methanol/Wasser (7:3:0.5) chromatographiert. Man erhielt 80 mg einer Verbindung, die identisch mit **15** bzw. **18** war; Schmp. 260–263 °C (aus Ethanol/Wasser), Misch.-Schmp. mit **15**: 254–256 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{23.5} = +15.0$ ($c = 0.5$ in Methanol). – IR (KBr): 3400 (OH), 1695 (C=O), 1640 (C=C), 1065 cm⁻¹ (C–O). – FD-MS: $m/z = 1071$ (100%, M + Na), 925 (100%, M + Na – terminale Methylpentoseeinheit), 779 (37%, 925 – Methylpentoseeinheit).

- 1) Teilweise vorgetragen bei der 102. Tagung der Pharmazeutischen Gesellschaft, Osaka/Japan (Abstracts S. 513) im April 1982 und bei der 103. Tagung der Pharmazeutischen Gesellschaft, Tokyo/Japan (Abstracts S. 253) im April 1983.
- 2) V. Mitteilung: *Y. Itakura, T. Komori und T. Kawasaki*, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 2079, voranstehend.
- 3) II. Mitteilung: *T. Komori, J. Matsuo, Y. Itakura, K. Sakamoto, Y. Ito, S. Taguchi und T. Kawasaki*, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 24.
- 4) III. Mitteilung: *T. Komori, H. Nanri, Y. Itakura, K. Sakamoto, S. Taguchi, R. Higuchi, T. Kawasaki und T. Higuchi*, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 37.
- 5) IV. Mitteilung: *Y. Itakura, T. Komori und T. Kawasaki*, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 56.
- 6) *R. Riccio, L. Minale, C. Pizza, F. Zollo und J. Pusset*, Tetrahedron Lett. **23**, 2899 (1982).
- 7) *I. Kitagawa, M. Kobayashi und T. Sugawara*, Chem. Pharm. Bull. **26**, 1852 (1978).
- 8) ^{8a)} *A. B. Turner, D. S. H. Smith und A. M. Mackie*, Nature (London) **233**, 209 (1971). – ^{8b)} *D. S. H. Smith, A. B. Turner und A. M. Mackie*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1973**, 1745. – ^{8c)} *G. B. Elyakov, E. V. Levina, V. S. Levin und I. I. Kapustina*, Comp. Biochem. Physiol., **1976**, 57.
- 9) *G. Habermehl und B. Christ*, Z. Naturforsch., Teil C, **28**, 225 (1973).
- 10) *F. De Simone, A. Dini, L. Minale, C. Pizza und R. Riccio*, Tetrahedron Lett. **1979**, 959.
- 11) Die angegebenen ¹³C-NMR-Daten von Acanthaglycosid A in Lit.⁴⁾ (dort Verbindung **4** in Tab. 1a und 1b auf S. 43 bzw. 44) sind wie folgt abzuändern: für C-3 des Aglycons lies $\delta = 77.9$ statt $\delta = 78.8$, für C-4 der Xylose lies $\delta = 78.8$ statt $\delta = 77.9$, für C-2 der Chinovose II lies $\delta = 75.6$ statt $\delta = 76.0$, für C-3 der Chinovose II lies $\delta = 76.9$ statt $\delta = 77.5$ und für C-4 der Chinovose II lies $\delta = 76.0$ statt $\delta = 76.9$.
- 12) *I. Kitagawa und M. Kobayashi*, Chem. Pharm. Bull. **26**, 1864 (1978).

[113/83]