

Neue Untersuchung über Inhaltsstoffe aus Aloe- und Rhamnus-Arten, XIII [1]

Konfigurations- und Konformationsbestimmung der diastereomeren Oxantron-C-glucosyle 10-Hydroxyaloin A und B

A New Investigation on Constituents of Aloe and Rhamnus Species, XIII [1]

Determination of Absolute Configurations and Conformations of the Two Diastereomeric Oxanthrone-C-glucosyls 10-Hydroxyaloin A and B

Hans W. Rauwald* und Karsten Lohse

Institut für Pharmazeutische Biologie der Johann Wolfgang Goethe-Universität,
Georg-Voigt-Straße 16, D-6000 Frankfurt am Main 11

Jan W. Bats

Institut für Organische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. Max Wichtl, Marburg, zum 65. Geburtstag

Z. Naturforsch. **46b**, 551–557 (1991); eingegangen am 15. Oktober 1990

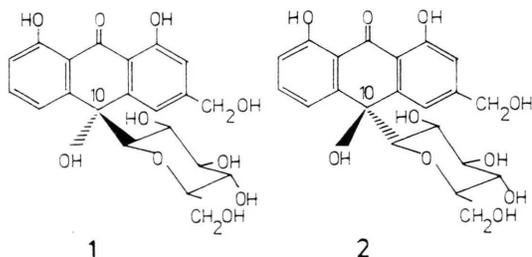
Rhamnus purshianus D. C., 10-Hydroxyaloin A/B, Oxanthrone Glucosyls, Quinonoids,
Anthranoids

The absolute configurations of the diastereomeric 10-hydroxyaloin, which may be regarded as parent structures for other naturally occurring oxanthrone-C-glucosyls, have been established as 10R, 16R (A) and 10S, 16R (B) by an X-ray structure analysis of the A-octaacetyl derivative (C 16 is the anomeric glucosyl carbon atom). The determination was confirmed by CD spectroscopic comparison with the structural analogues aloins A and B, which should prove useful for making future configurational assignments within this class of compounds. A conformational analysis by the use of a molecular modeling method based on force-field calculations reveals the presence of an *extra*- and an *intra*-form, the *extra*-form of which is energetically preferred.

Die diastereomeren 10-Hydroxyaloine A (**1**) und B (**2**) sind die Hauptvertreter und Leitsubstanzen natürlich vorkommender Oxantron-C-glucosylverbindungen, die kürzlich von Rauwald als neue Stoffgruppe der Amerikanischen Faulbaumrinde von *Rhamnus purshianus* D. C. aufgefunden wurden [2]. Entsprechend den Anthronderivaten vom Alointyp treten sämtliche acht, in stereo-

isomerenreiner Form dargestellten Oxantronderivate als Diastereomerenpaare auf, die sich nur in der Konfiguration an C 10 unterscheiden. Von diesem Strukturtyp ist in der Literatur bisher eine einzige Konstitutionsformel beschrieben, nämlich das Cassialoin aus *Cassia garrettiana*, allerdings ohne stereochemische Aspekte zu berücksichtigen [3]. Interessanterweise stellen die nachstehend beschriebenen 10-Hydroxyaloine A/B die Hauptumwandlungsprodukte der Aloine A/B bei milder Oxidation *in vitro* dar, z. B. in pharmazeutischen Aloezubereitungen, wie wir jetzt in einer Strukturrevision des 4-Hydroxyaloin zeigen konnten [4].

Nachdem wir kürzlich über die Konfigurationsbestimmung der diastereomeren Aloine A und B, den Hauptvertretern des 10-C-Glucosylanthron-Typs, mittels Röntgenstrukturanalyse berichtet haben [1], beschreiben wir im folgenden die Kristallstrukturanalyse von 10-Hydroxyaloin A in Form seines Octaacetylderivates. Die darauf aufbauende Auswertung der CD-Spektren von 10-Hydroxyaloin A und B eröffnet künftig eine einfache Möglichkeit der Bezugnahme bei der Bestim-



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. Rauwald.

mung der absoluten Konfiguration innerhalb der Stoffgruppe der Oxanthron-C-glucosylverbindungen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 10-Hydroxyaloine A (**1**) und B (**2**) zeigt im Hinblick auf deren Konfigurationszuordnung, daß der D-Glucosylrest in beiden Diastereomeren mit dem Oxanthronsystem β -verknüpft ist [4]. Die Konfigurationen sollten, wie bei den Aloinen [1], durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt werden. Die 10-Hydroxyaloine zeigen als relativ polare Glucosyle eine sehr geringe Neigung zur Kristallisation. Um eine gute Kristallqualität zu erhalten, war es daher notwendig, die 10-Hydroxyaloine A und B nach ihrer präparativen Trennung mittels Tröpfchengegenstrom-Verteilungschromatographie (DCCC) [4] unter Beibehaltung der Konfiguration zu acetylieren. Dies gelingt in Anlehnung an die von uns für die diastereomeren Aloine beschriebene Methode mit Zinkchlorid und Acetanhydrid. Die besten Kristalle erhielten wir aus Methanol/Wasser.

Abb. 1 zeigt die Struktur des Octaacetylderivates von 10-Hydroxyaloin A (**1**) im kristallinen Zustand. Da die Glucose als β -D-Glucopyranosyl-Rest an das Oxanthronsystem gebunden ist, kann

die absolute Konfiguration des Moleküls zu 10R, 16R festgelegt werden. Die räumliche Anordnung der Substituenten an C10 entspricht erwartungsgemäß der Konfiguration von Aloin A [1]. Der Glucopyranosylring nimmt eine Sesselkonformation mit allen Substituenten in äquatorialer und allen Wasserstoffatomen in axialer Stellung ein. In Übereinstimmung mit der $^1\text{H-NMR}$ -Bestimmung ist C16 der Glucose somit, wie auch bei Aloin B [1], in β -Stellung an das Anthrongerüst gebunden. Tab. I gibt die wichtigsten Torsionswinkel im Anthron-B-Ring und entlang der C10/C16-Bindung wieder. Die Anthrongruppe weicht wesentlich von

Tab. I. Ausgewählte Torsionswinkel.

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Winkel
O2	C9	C12	C11	-158,2(3)
C13	C9	C12	C11	21,9(4)
O2	C9	C13	C14	159,7(3)
C12	C9	C13	C14	-20,3(4)
C14	C10	C11	C12	-32,5(4)
C11	C10	C14	C13	33,9(4)
O10	C10	C16	O5	-174,7(2)
O10	C10	C16	C17	67,3(3)
C11	C10	C16	O5	-57,6(3)
C11	C10	C16	C17	-175,7(3)
C14	C10	C16	O5	65,6(3)
C14	C10	C16	C17	-52,4(4)
C10	C11	C12	C9	5,1(5)
C9	C13	C14	C10	-8,0(4)

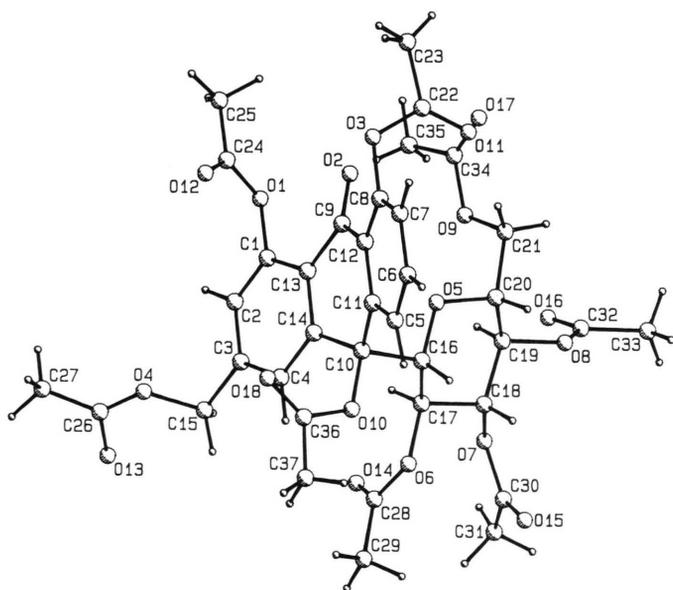


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur des Octaacetylderivates von 10-Hydroxyaloin A mit der verwendeten Numerierung der Atome.

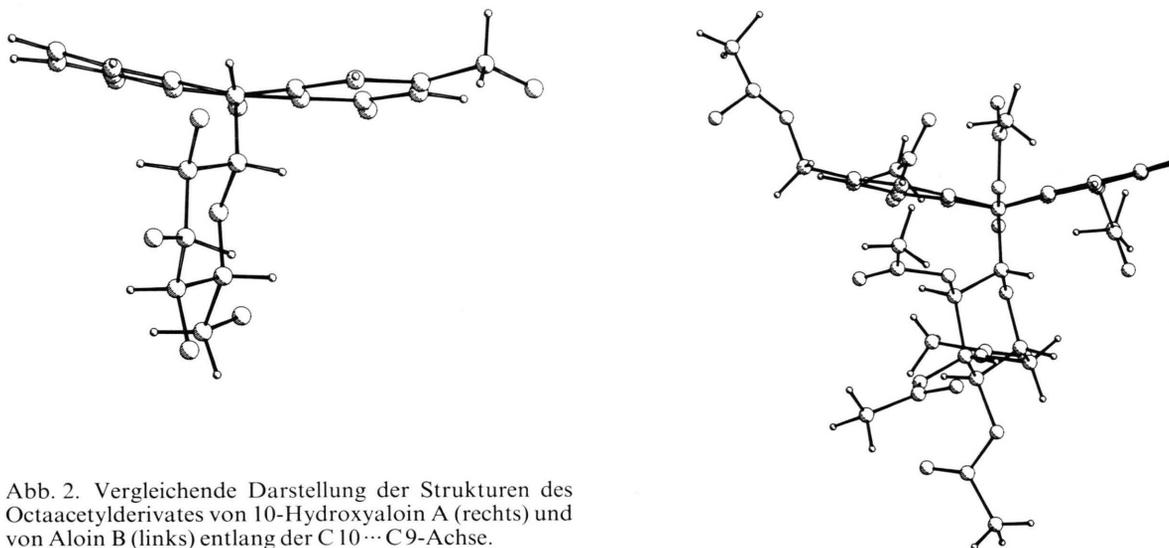


Abb. 2. Vergleichende Darstellung der Strukturen des Octaacetylderivates von 10-Hydroxyaloin A (rechts) und von Aloin B (links) entlang der C10...C9-Achse.

einer ebenen Anordnung ab. Die Ringe A und C sind innerhalb der Meßgenauigkeit planar. Der B-Ring nimmt annähernd eine Boot-Konformation an, bei der C-9 und C-10 0,245(3) bzw. 0,401(3) Å aus der Ebene der übrigen vier Ringatome herausragen. Der Winkel zwischen den Ebenen der A- und C-Ringe ist mit $23,9(2)^\circ$ wesentlich größer als im Aloin-B-Molekül, bei dem $16(2)^\circ$ gefunden wurden [1].

Abb. 2 zeigt die Strukturen von 10-Hydroxyaloin-A-octaacetat und Aloin B entlang der C-10...C-9-Achse. Der Blickwinkel verdeutlicht die „Schmetterlingskonformation“ des Anthrongerüsts in beiden Molekülen. Ein Grund für die stärkere Planaritätsabweichung der vorliegenden Struktur im Vergleich zu Aloin B liegt in der Acetylierung der Hydroxylgruppen O1 und O3. Die Möglichkeit, intramolekulare Wasserstoffbrücken zu bilden, geht dadurch verloren, und es tritt im Gegenteil eine sterische Hinderung zwischen O1...O2 und O2...O3 ein. Die gefundenen O1...O2- und O2...O3-Abstände sind mit 2,744(4) und 2,691(5) Å wesentlich länger als im 1,8-Dihydroxy-9-anthron [5], im 1,1',8,8'-Tetrahydroxy-10,10'-bis-9(10H)-anthron [6] und im Aloin B [1], bei denen mittlere O...O-Abstände von 2,55, 2,57 bzw. 2,55 Å gemessen wurden. Die Nichtplanarität wird außerdem dadurch begünstigt, daß die Substituenten an C10 ungleich sind. Anthrone mit zwei gleichen Substituenten an C10

wie z. B. 1,8-Dihydroxy-9-anthron [5], 10,10-Dibromanthron [7] und 10,10-Divanillyl-anthron [8] sind annähernd planar, unabhängig von der Größe der Substituenten. Bei stark ungleichen Substituenten nimmt der B-Ring bevorzugt entweder eine Sofa-Konformation (Briefumschlag-Konformation) wie im Aloin B und im 1,1',8,8'-Tetrahydroxy-10,10'-bis-9(10H)-anthron-Dimer oder eine Boot-Konformation wie im vorliegenden Fall ein. Eine Boot-Konformation wurde bisher ebenfalls bei einem 10-Brom-Anthron [9] und einem anderen 10-Hydroxyanthron-Derivat [10] gefunden. Dabei nimmt jeweils der sperrigere Substituent die axiale Stellung ein. Beim 10-Hydroxyaloin-A-octaacetat ist das die Glucopyranosylgruppe, während die acetylierte 10-Hydroxygruppe die in bezug auf das Anthrongerüst äquatoriale Position besetzt.

Die Glucopyranosylgruppe nimmt gegenüber dem Anthronsystem eine Orientierung ein, bei der O5 *trans* steht zu O10 (Torsionswinkel $O10-C10-C16-O5 = -174,7(3)^\circ$). Diese Orientierung entspricht ungefähr der im Aloin B (Torsionswinkel $H10-C10-C16-O5 = 158^\circ$). Diese Abweichung von *ca.* 15° von der gestaffelten Anordnung um die C10-C16-Bindung beruht im Aloin-B-Molekül auf einer kurzen H...H-Wechselwirkung zwischen H5 und H17. Im vorliegenden acetylierten 10-Hydroxyaloin-A-Molekül besteht diese Wechselwirkung aufgrund der stärkeren

ren Abweichung von der Planarität der Anthrongruppe nicht mehr. Die Torsionswinkel um die C10–C16-Einfachbindung entsprechen daher den idealen Werten für eine gestaffelte Anordnung. Die C10–C16-Einfachbindung ist mit 1,569(5) Å sehr lang. Der Grund liegt in einer sterischen Wechselwirkung zwischen der Anthrongruppe und der Glucopyranosylgruppe (Abstände O5...C9 = 2,828(4), O5...C11 = 2,740(4) und O5...C14 = 2,868(5) Å).

Die Orientierungen der Acetoxygruppen am Zuckerring werden durch einige kurze O...H-Kontakte stabilisiert (O14...H17 = 2,32, O15...H18 = 2,33 und O16...H19 = 2,36 Å). Die Kristallpackung zeigt keine van der Waals-Wechselwirkungen.

Durch die Bestimmung der Konfiguration von 10-Hydroxyaloin A an C10 als R ist gleichzeitig die Konfiguration von 10-Hydroxyaloin B (10S, 16R) festgelegt.

Weitere Informationen zur Konformation der 10-Hydroxyaloine werden mit Hilfe von Molecular-Modeling-Untersuchungen auf der Grundlage von Kraftfeldrechnungen erhalten, über die wir ausführlich hinsichtlich einer Reihe von Vertretern beider Stoffgruppen, der C-Glucosylanthron- und -oxanthronverbindungen, an anderer Stelle berichten [11]. Im vorliegenden Fall bestätigen die Untersuchungen die Nichtplanarität des Anthrongerüsts infolge der sp^3 -Hybridisierung an C10 und zeigen, daß zwei Konformationen möglich sind: Die *extra*-Form, die in Abb. 2 wiedergegeben ist, und die *intra*-Form. Bei der *extra*-Form stehen, bezogen auf die C9/C10-Achse, der Carbonylsauerstoff und der Glucosylrest in *cis*-Stellung zueinander, bei der *intra*-Form in *trans*-Stellung. Wie bei den Aloinen [11] sind die A- und B-Konfiguration der 10-Hydroxyaloine energetisch gleichwertig und die *extra*-Form jeweils um 10 kcal/mol günstiger als die *intra*-Form. Im Gegensatz zu den Aloinen ist jedoch ein Torsionswinkel von -60° und somit, entsprechend der Röntgenstrukturanalyse, eine gestaffelte Konformation erlaubt. Im übrigen besitzen beide Konfigurationen A und B in ihren jeweiligen *extra*- und *intra*-Formen grundsätzlich die gleiche Molekülgestalt, nur der Methylolsubstituent ist vertauscht. Dies bestätigt die auch bei den Aloinen gefundenen Ergebnisse [11] und bedeutet, daß auch die Stellung der Glucose in beiden Molekülen identisch ist.

Diese Ergebnisse spiegeln sich in den CD-Spektren der 10-Hydroxyaloine A und B (Abb. 3) wider, die deutliche Unterschiede in den Vorzeichen der Banden zeigen. Aufgrund der identischen relativen Konformationen der C10/C16-Bindung müssen im Prinzip spiegelbildliche Kurven erhalten werden. Da es sich aber dennoch um Diastereomere handelt, so dürfen andererseits auch wieder nicht völlig enantiomorphe CD-Kurven herauskommen. Bei 300 nm zeigt das A-Diastereomere einen positiven, das B-Diastereomere einen negativen Cotton-Effekt. Bei den Aloinen verhalten sich die Cotton-Effekte in der gleichen Weise [12]. Ein Vergleich der CD-Kurven der 10-Hydroxyaloine mit denen der Aloine ergibt: Die CD-Kurven von 10-Hydroxyaloin A und Aloin A und die von 10-Hydroxyaloin B und Aloin B entsprechen sich im wesentlichen. Die Einführung der OH-Gruppe bewirkt eine bathochrome Verschiebung des CD-Spektrums gegenüber den Aloinen, doch ist eine Analogie deutlich zu erkennen. Die Circu-

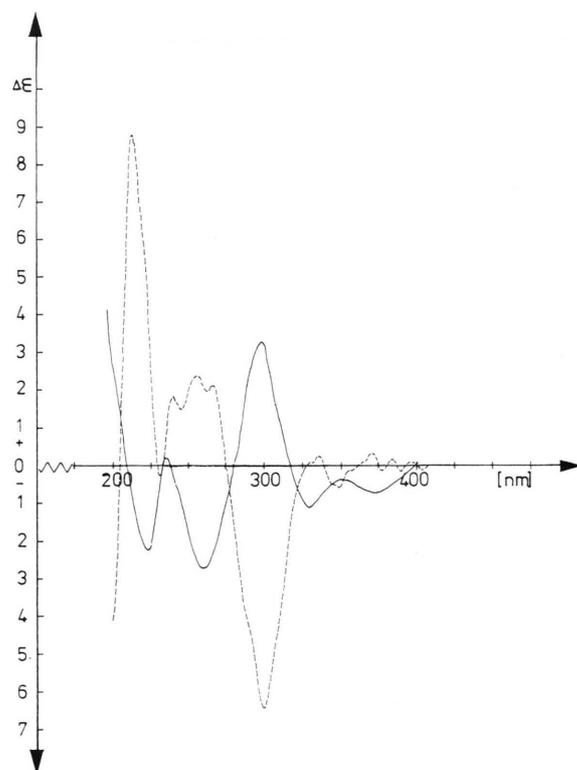


Abb. 3. CD-Spektren von 10-Hydroxyaloin A (—) [10R-Konfiguration] und 10-Hydroxyaloin B (---) [10S-Konfiguration].

lardichrogramme bestätigen somit die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen, daß 10-Hydroxyaloin A und Aloin A und entsprechend die B-Verbindungen die gleiche absolute Konfiguration an C 10 des Anthronteils haben. Aufgrund ihrer CD-Spektren können nun künftige diastereomere 10-C-Oxanthronglucosylverbindungen in ihrer Konfiguration an C 10 festgelegt werden.

Experimenteller Teil

Isolierung der 10-Hydroxyaloine aus Rhamnus purshianus: s. Lit. [2]

In vitro Herstellung von 10-Hydroxyaloin [10-(β -D-Glucopyranosyl)-3-hydroxymethyl-1,8,10-trihydroxy-9-anthracenon] und Trennung der Diastereomere: Die 10-Hydroxyaloine A/B werden aus den diastereomeren Aloinen A/B durch Umsetzung mit NH_4OH bei pH 9 hergestellt (Detailangaben: s. Lit. [4]). Die präparative Trennung des Diastereomerengemisches in 10-Hydroxyaloin A und B erfolgt mittels Tröpfchengegenstrom-Verteilungschromatographie (DCCC) (Detailangaben: s. Lit. [4]).

Acetylierung von 10-Hydroxyaloin A

50 mg 10-Hydroxyaloin A werden mit 0,5 ml Acetanhydrid übergossen und portionsweise insgesamt 50 mg wasserfreies ZnCl_2 zugegeben. Durch Erwärmen auf 40 °C wird die Reaktion in Gang gesetzt. Nach *ca.* 10 min wird die klare Lösung in 60 ml kaltes Wasser gegossen. Dabei fällt das Rohacetat flockig aus. Die Reinigung des Octaacetylderivates von 10-Hydroxyaloin A erfolgt durch Umkristallisation aus Methanol/Wasser.

Kristallstrukturanalyse

Farblose transparente Kristalle des Octaacetylderivates des 10-Hydroxyaloin A, $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{O}_{18}$, MG = 770,70, wurden aus Methanol/Wasser erhalten. Sie sind monoklin, Raumgruppe $P2_1$, Nr. 4 (Int. Tables for X-ray Cryst.) mit $a = 11,5292(7)$, $b = 14,5569(9)$, $c = 12,432(1)$ Å, $\beta = 112,739(7)^\circ$, $V = 1924,3(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{berechnet}} = 1,330$ g/cm³ bei Zimmertemperatur (295 K). 6613 Reflexe im $\pm h \pm k - l$ (Halbkugel) wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer bis zu einem Grenzwinkel von $2\theta = 127^\circ$ mit Cu-K α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 1,5418$ Å) vermessen; ω -scan, $\Delta\omega = 1,5^\circ + 0,24^\circ \text{tg}\theta$. Drei Standardreflexe, wiederholt gemessen, zeigten eine Intensi-

tätsabnahme von 2% während der Messung. Die Daten wurden entsprechend normiert. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt, die auf ψ -scans basierte (fünf Reflexe, relativer Transmissionsbereich 0,907 bis 1,00). Mittelung äquivalenter Reflexe ergab 3287 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0,027$). 3274 Reflexe mit $I > 0$ wurden für die Struktur-Bestimmung und -Verfeinerung verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms SHELXS-86 bestimmt [13]. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden zum Teil einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen, zum Teil wurden sie berechnet. Sie wurden in der Strukturfaktorberechnung berücksichtigt, aber nicht verfeinert. Die Acetylgruppe, die an O4 gebunden ist, stellte sich als fehlgeordnet heraus. Deshalb sind die Bindungsabstände innerhalb dieser Gruppe unvernünftig. Die Struktur wurde auf F verfeinert unter Verwendung einer Einheitswichtung zu $R(F) = 0,061$ und $wR(F) = 0,056$ für 496 verfeinerte Parameter. Die Extinktionskorrektur ergab einen Koeffizienten $g = 286(6) \cdot 10^{-8}$. Die abschließende Differenz-Synthese ergab eine Restdichte bis zu $0,85 \text{ e}/\text{Å}^3$ innerhalb der fehlgeordneten Acetylgruppe, war aber sonst weniger als $0,18 \text{ e}/\text{Å}^3$. Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SDP durchgeführt [14]. Obwohl Friedel-Reflexe gemessen wurden, ist der anomale Streuanteil der Sauerstoffatome nicht ausreichend, die absolute Konfiguration der Struktur zu bestätigen. Eine Verfeinerung auf nicht gemittelte Daten ergab $R(F) = 0,062$ und $wR(F) = 0,058$ für beide Enantiomere. Die absolute Konfiguration ist jedoch durch die Konfiguration der D-Glucopyranosylgruppe festgelegt. Tab. II enthält die fraktionellen Koordinaten der Atome. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54034, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Molecular-Modeling-Untersuchung zur Konformation

Detailangaben s. Lit. [11]. Ergebnisse der Kraftfeldrechnungen (Energie in kcal/mol; in Klammern Torsionswinkel C14-C10-C16-O5 in Grad): 1) 10-Hydroxyaloin A: *extra*: $-15,4 (70^\circ)$, $-15,83 (-70^\circ)$; *intra*: $-5,42 (75^\circ)$, $-5,96 (-105^\circ)$. 2) 10-Hydroxyaloin B: *extra*: $-15,58 (70^\circ)$, $-15,45 (-70^\circ)$; *intra*: $-5,89 (75^\circ)$, $-5,66 (-105^\circ)$.

Tab. II. Parameter der Atomlagen und äquivalenter Werte der isotropen Temperaturparameter ($B_{\text{eq}} = 8/3\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$).

Atom	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
O 1	0,3917(3)	0,6490	0,2902(3)	5,21(7)
O 2	0,5103(3)	0,5013(2)	0,2402(3)	5,42(7)
O 3	0,6482(3)	0,3509(3)	0,3335(2)	5,91(8)
O 4	-0,0340(3)	0,6471(3)	0,3076(3)	11,3(1)
O 5	0,2790(2)	0,4080(2)	-0,0028(2)	3,15(5)
O 6	-0,0564(2)	0,3705(2)	-0,0958(2)	3,47(5)
O 7	-0,0375(2)	0,4735(2)	-0,2848(2)	3,64(6)
O 8	0,1948(2)	0,4396(2)	-0,3141(2)	3,73(5)
O 9	0,4178(2)	0,5428(2)	-0,0515(2)	4,48(7)
O 10	0,0817(2)	0,2983(2)	0,1189(2)	3,26(5)
O 11	0,6762(3)	0,3322(3)	0,1666(3)	7,6(1)
O 12	0,4654(3)	0,5830(3)	0,4648(3)	7,0(1)
O 13	-0,2015(5)	0,7151(4)	0,2633(4)	10,8(2)
O 14	-0,1534(3)	0,5047(2)	-0,1036(3)	6,27(8)
O 15	-0,1565(4)	0,3498(3)	-0,3660(3)	8,6(1)
O 16	0,1901(3)	0,5903(2)	-0,3526(3)	6,17(8)
O 17	0,6265(3)	0,5465(3)	0,0227(4)	7,9(1)
O 18	0,1406(3)	0,2963(2)	0,3143(2)	5,18(7)
C 1	0,2871(4)	0,5910(3)	0,2511(3)	3,78(8)
C 2	0,1763(4)	0,6278(3)	0,2427(3)	4,09(9)
C 3	0,0671(3)	0,5776(3)	0,1998(3)	3,61(8)
C 4	0,0717(3)	0,4867(3)	0,1655(3)	3,16(7)
C 5	0,3114(4)	0,2082(3)	0,1880(3)	4,37(9)
C 6	0,4274(5)	0,1627(3)	0,2421(4)	6,1(1)
C 7	0,5388(4)	0,2111(4)	0,2906(4)	5,8(1)
C 8	0,5334(4)	0,3043(3)	0,2846(3)	4,7(1)
C 9	0,4191(3)	0,4552(3)	0,2328(3)	3,65(8)
C 10	0,1879(3)	0,3535(2)	0,1256(3)	2,80(7)
C 11	0,3108(3)	0,3027(3)	0,1892(3)	3,16(7)
C 12	0,4218(3)	0,3528(3)	0,2361(3)	3,57(8)
C 13	0,2980(3)	0,4992(3)	0,2198(3)	3,34(8)
C 14	0,1854(3)	0,4482(2)	0,1748(2)	2,73(7)
C 15	-0,0566(4)	0,6186(3)	0,1908(4)	5,2(1)
C 16	0,1701(3)	0,3615(2)	-0,0058(3)	2,78(7)
C 17	0,0581(3)	0,4159(2)	-0,0863(3)	2,85(7)
C 18	0,0621(3)	0,4175(2)	-0,2086(3)	2,96(7)
C 19	0,1856(3)	0,4573(3)	-0,2022(3)	3,08(7)
C 20	0,2964(3)	0,4072(3)	-0,1110(3)	3,02(7)
C 21	0,4222(3)	0,4490(3)	-0,0866(3)	4,03(9)
C 22	0,7117(4)	0,3613(5)	0,2627(4)	6,8(1)
C 23	0,8294(6)	0,4163(7)	0,3248(6)	12,6(3)
C 24	0,4741(5)	0,6397(4)	0,4010(4)	5,9(1)
C 25	0,5739(6)	0,7119(5)	0,4315(7)	10,4(2)
C 26	-0,0951(5)	0,6771(5)	0,3488(4)	8,1(2)
C 27	-0,0649(6)	0,7155(5)	0,4602(5)	9,8(2)
C 28	-0,1560(4)	0,4241(3)	-0,1028(3)	4,5(1)
C 29	-0,2638(4)	0,3656(5)	-0,1078(5)	7,2(2)
C 30	-0,1449(4)	0,4326(4)	-0,3569(3)	5,2(1)
C 31	-0,2417(5)	0,5012(5)	-0,4184(5)	7,8(2)
C 32	0,1987(4)	0,5150(3)	-0,3791(3)	4,14(9)
C 33	0,2127(5)	0,4829(4)	-0,4885(3)	6,7(1)
C 34	0,5296(4)	0,5820(4)	0,0065(4)	5,3(1)
C 35	0,5117(6)	0,6767(4)	0,0441(5)	7,5(2)
C 36	0,0696(4)	0,2712(3)	0,2197(3)	4,13(8)
C 37	-0,0359(4)	0,2072(4)	0,1931(4)	6,4(1)

Circular-Dichrogramme: ISA Dichrograph, Lösungsmittel: Ethanol. 10-Hydroxyaloin A: Konzentration: 0,262 mg/g (0,476 mmol/l); Schichtdicke: 0,05 cm; Empfindlichkeit: 10 mGrad.

λ max [nm]	$\bar{\nu}$ [kK]	$\Delta\epsilon$
427,6	23,386	0,352
371,2	26,940	-0,794
332,0	30,120	-1,064
300,0	33,333	3,255
266,4	37,538	-2,800
237,6	42,088	0,261
224,0	44,643	-2,184
196,0	51,020	4,156

10-Hydroxyaloin B: Einwaage: Konzentration: 0,202 mg/g (0,367 mmol/l); Schichtdicke: 0,05 cm; Empfindlichkeit: 10 mGrad.

λ max [nm]	$\bar{\nu}$ [kK]	$\Delta\epsilon$
432,0 ^a	23,148	0,111
345,6 ^b	28,935	-0,374
299,6	33,378	-6,429
266,4	37,538	2,114
256,4	39,002	2,359
239,2	41,806	1,803
212,8	46,992	8,795
198,8	50,302	-4,121

^a Schichtdicke: 2,00 cm; ^b Schichtdicke: 0,20 cm.

Herrn Prof. Dr. G. Snatzke, Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Strukturchemie, danken wir für wertvolle Diskussionen und Herrn U. Wagner für die Aufnahme der CD-Spektren. Herrn Prof. Dr. H.-D. Höltje, Freie Universität Berlin, Institut für Pharmazie, danken wir für die Kraftfeldrechnungen der Molecular-Modeling-Untersuchung.

- [1] XII. Mitt.: H. W. Rauwald, K. Lohse und J. W. Bats, *Angew. Chem.* **101**, 1539 (1989).
- [2] H. W. Rauwald, Plenarvortrag beim „16th Annual Symposium on Pharmacognosy and Natural Products Chemistry“ am 27. 10. 1989 in Utrecht/Niederlande; *s. Pharm. Ztg. Wiss.* **3**, 169 (1990).
- [3] K. Hata, M. Kozawa und K. Baba, *Chem. Pharm. Bull.* **24** (7), 1688 (1976).
- [4] H. W. Rauwald und K. Lohse, in Vorbereitung.
- [5] F. R. Ahmed, *Acta Crystallogr.* **B36**, 3184 (1980).
- [6] M. Whitefield, K. Henrich und P. G. Owston, *Acta Crystallogr.* **B38**, 1248 (1982); F. R. Ahmed und G. A. Neville, *Acta Crystallogr.* **B38**, 2930 (1982).
- [7] J. Silverman und N. F. Yannoni, *Nature (London)* **200**, 64 (1963).
- [8] K. L. Brown und T. J. Fullerton, *Acta Crystallogr.* **B36**, 3199 (1980).
- [9] R. Destro, T. Beringhelli D'Alfonso und M. Simonetta, *Acta Crystallogr.* **B29**, 2214 (1973).
- [10] J. Ralph, L. L. Landucci, B. K. Nicholson und A. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **49**, 3337 (1984).
- [11] H. D. Hölzje, K. Stahl, K. Lohse und H. W. Rauwald, *Arch. Pharm. (Weinheim)* (1990), im Druck.
- [12] H. Auterhoff, E. Graf, G. Eurisch und M. Alexa, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **313**, 113 (1980).
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXS-86 Programm-System, Universität Göttingen (1986).
- [14] Structure Determination Package, Enraf-Nonius, Delft (1986).