

**PHYTOCHEMISCHE UND CHEMOTAXONOMISCHE
STUDIEN ZU *JUGLANS REGIA* L. UND UNTERSUCHUNGEN
ZUR α -GLUCOSIDASEHEMMUNG**



DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN

(DR. RER. NAT.) DER FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE DER UNIVERSITÄT

REGENSBURG

vorgelegt von

Sebastian Schwindl

aus Neumarkt i. d. OPf.

2019

Für meine zwei Mädels

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2015 bis Oktober 2019 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Heilmann am Lehrstuhl für Pharmazeutische Biologie der Universität Regensburg angefertigt.

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am: 16.10.2019

Datum der mündlichen Prüfung: 22.11.2019

Prüfungsausschuss:	Prof. Dr. Stefan Dove	(Vorsitzender)
	Prof. Dr. Jörg Heilmann	(Erstgutachter)
	PD. Dr. Birgit Kraus	(Zweitgutachter)
	Prof. Dr. Elz	(dritter Prüfer)

Danksagung

Zu allererst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Jörg Heilmann bedanken. Lieber Jörg, vielen Dank dafür, dass du mir die Möglichkeit gegeben hast an deinem Lehrstuhl dieses interessante Promotionsthema bearbeiten zu dürfen und vielen Dank auch für die Freiheiten und das Vertrauen, dass du mir während der gesamten Zeit entgegengebracht hast.

Darüber hinaus gilt mein Dank Frau PD Dr. Birgit Kraus. Liebe Birgit, vielen Dank für die lehrreichen Stunden in der Zellkultur, die schöne Zeit im PB1 Praktikum sowie die zahlreichen außerdienstlichen Treffen. Vielen Dank auch für die Mitauswahl des Promotionsthemas und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Weiter möchte ich mich bei Herrn PD Dr. Guido Jürgenliemk für die gemeinsame Zeit, die anregenden Mensagespräche und den „bayrischen“ Pfeffer bedanken.

Ein großes Dankeschön auch an Frau Gabriele Brunner für die Aufrechterhaltung des Laboralltags und Frau Anne Grashuber für die netten Gespräche und Unterstützung während des PB1 Praktikums.

Danke auch an Frau Hedwig Ohli für die Erledigung allen bürokratischen Schreibkrams und der abenteuerlichen Kanufahrt auf der Naab.

Ein besonderer Dank geht auch an Fritz Kastner für das zuverlässige und schnelle Vermessen der NMR Spektren, an Josef Kiermaier und Wolfgang Söllner für die immer perfekten Aufnahmen der Massedaten und PD Dr. Axel Dürkop für die Einweisung am CD Spektrophotometer.

Vielen Dank auch an Sebastian Woods für die Bereitstellung des Pflanzenmaterials für das PB1 Praktikum und für die vielen praktischen Kultivierungstipps und die interessanten und lehrreichen Gespräche über die Pflanzen aus aller Welt.

Weiter gilt mein Dank den zahlreichen Forschungs- und Wahlpflichtpraktikanten Friedrich Knoop, Lewin Hübner, Elisabeth Wallner, Maximilian Altendorfer, Simon Scheuerer, und Thomas Gruber sowie der Bachelorandin Theresa Göser für die tatkräftige Unterstützung. Ganz besonders möchte ich mich bei Hannah Koller, die im Zuge ihrer Bachelorarbeit unter großem Einsatz so viele Substanzen isoliert und den ersten Lehrstuhlhund etabliert hat, bedanken.

Vielen Dank auch an die ehemaligen Doktoranden der „ersten Generation“ als ich noch diverse Praktika und meine Masterarbeit am Lehrstuhl abgeschlossen habe. Lieber Dr. Petr Jirásek, Dr. Daniel Bücherl und liebe Dres. Katharina Zenger und Edna Makule, vielen Dank für die schöne Zeit im Labor aber auch in der No. 7. Ganz besonderer Dank gilt Dr. Marcel Flemming für die

immer anregenden Diskussionen ob im Garten oder am Bisi sowie für die gemeinsame Bewirtschaftung unserer kleinen Farm. Ebenso möchte ich mich bei Dr. Sebastian Schmidt für das Korrekturlesen und die immer aktuellen Informationen bzgl. des Warensortiments eines Regensburger Buchhandels bedanken. Vielen Dank auch an Dr. Rosmarie Scherübl und Dr. Monika Schwindl für den beispiellosen Einsatz im British Museum zu London die letzte noch fehlende Karyatide zu fotografieren. Außerdem geht ein großer Dank an Dr. Beata Hobelsberger für die vielen Tipps in der Zellkultur und die hochdeutschen Konversationen, ich hoffe du wirst dir immer noch einen fünften gekauft haben. Mein weiterer Dank gilt Dr. habil. Christoph Dorn und Dr. Michel Leonhardt für die humorvollen Gespräche und Wurstabende.

Ganz besonders möchte ich auch meinen Kollegen aus der gemeinsamen Doktorandenzeit für die Freundschaft aber auch die vielen fachlichen Diskussionen danken. Allen voran Dr. Christian Zeh und Dr. Stefan Wiesneth für den immer sehr anregenden fachlichen Austausch sowie die Aufrechterhaltung der oberpfälzer Leitkultur...hod scho basst.

Vielen Dank auch an Dr. Katharina Schiller für die Gesellschaft während der langen Stunden vor der HPLC und die Unterstützung in Apikulmeristan.

Danke auch an Dr. Julianna Ziegler für die schöne gemeinsame Zeit und die immer wieder interessanten Einblicke in die Welt des Boulevards.

Sina Malenke, Dr. Ilya Volkov und Eva Lotter möchte ich herzlich für die gemeinsame Zeit danken.

Außerdem möchte ich mich bei Angeliki Mathioudaki, Artemis Daskalaki und Ariola („Ariolia“) Berzesta für die Aufrechterhaltung der deutsch-griechischen Freundschaft und die schöne Zeit in Griechenland bedanken...ευχαριστώ!

Mein weiterer Dank gilt auch meine Kollegen der „dritten Generation“ Martina Tremmel, Peter Bürkel, Dr. Filip Šibul, Thomas Gruber, Kathrin Kuck, Miriam Abu-Salah und Bernhard Kram für die gemeinsame und erfrischende Zeit am Lehrstuhl.

Ein besonderer Dank geht an meine Freunde, die mich oft ablenken konnten und immer wieder aufzeigten, dass es noch ein Leben außerhalb des Labors gibt.

Vielen Dank auch an meine Schwiegereltern, Ursula und Georg Untergehrer für die vielen entspannenden Ausflüge und besonders Ursula für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

An dieser Stelle möchte ich auch ein großes Dankeschön an meine Eltern, Gisela und Raimund Schwindl für die langjährige Unterstützung richten, ohne euch wäre ich nicht bis hierhin gekommen.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Frau Moni für die immerwährende Unterstützung und motivierenden Worte bedanken. Liebe Moni, danke dass du immer an meiner Seite stehst und uns eine so wundervolle Tochter geschenkt hast. Euch beiden ist diese Arbeit gewidmet.

Publikationsliste

Papers

Schwindl, S.; Kraus, B.; Heilmann, J. 2017: Phytochemical study of *Juglans regia* L. leaves. *Phytochemistry* 144, 58–70.

Schwindl, S.; Kraus, B.; Heilmann, J. 2019: Secondary metabolites from the leaves of *Juglans regia* L. *Biochemical Systematics and Ecology* 83, 130–136.

Vorträge

Schwindl, S. 2016: Die Phytochemie der Walnuss - nicht nur Juglon und Flavonoide!
3. Doktorandenkolleg der WALA Heilmittel GmbH, Bad Boll / Eckwälden, Deutschland.

Posterbeiträge

Schwindl, S.; Makule, E.; Heilmann, J. 2015: Isolation of three bicyclic acylphloroglucinols from *Hypericum revolutum* subsp. *revolutum* VAHL. and their anti-proliferative effect on human endothelial cells. Young Researcher Meeting, Münster, Deutschland.

Schwindl, S.; Kraus, B.; Heilmann, J. 2017: Phytochemical study of *Juglans regia* L. leaves.
GA, Basel, Schweiz.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
1 Einleitung	1
1.1 Die Familie der Juglandaceae	1
1.1.1 Die Gattung <i>Juglans</i>	1
1.1.2 <i>Juglans regia</i> L.....	4
1.1.3 Pharmakologische <i>in vitro</i> Untersuchungen	7
1.1.3.1 Radikalfang	8
1.1.3.2 Zytotoxische Effekte	8
1.1.3.3 Antibakterielle Effekte	9
1.1.3.4 Hypoglykämische Effekte	9
1.2 Zielsetzung	10
2 Material und Methoden	11
2.1 Phytochemische Methoden	11
2.1.1 Geräte, Chemikalien und Software	11
2.1.1.1 Geräte	11
2.1.1.2 Chemikalien	14
2.1.2 Dünnschichtchromatographie.....	16
2.1.3 Pflanzenmaterial.....	17
2.1.4 Extraktion	17
2.1.5 Regeneration von 70 % MeOH (m/m)	18
2.1.6 Flüssig-Flüssig Extraktion.....	19
2.1.7 Aufarbeitung des DCM-Extrakts	20
2.1.7.1 Festphasenextraktion an Diaion® HP-20.....	20
2.1.7.2 Fraktionierung von D1+2 mittels Kieselgel Säulenchromatographie	21
2.1.7.3 Methodenentwicklung für die präparative HPLC	22
2.1.7.4 Isolierung von Einzelsubstanzen aus dem DCM-Extrakt mittels präparativer HPLC	23

2.1.8	Aufarbeitung des EtOAc-Extraktes	31
2.1.8.1	Fraktionierung des EtOAc-Extraktes mittels Sephadex LH-20 Säulenchromatographie	31
2.1.8.2	Fraktionierung von S3 mittels RP-18 MPLC.....	32
2.1.8.3	GPC mit MCI-Gel [®] CHP20P	33
2.1.8.4	Fraktionierung von S4 mittels CPC	40
2.1.8.5	Isolierung von Einzelsubstanzen aus dem EtOAc-Extrakt mittels präparativer und analytischer HPLC.....	42
2.1.9	Aufarbeitung des <i>n</i> -BuOH-Extraktes.....	64
2.1.9.1	Fraktionierung des <i>n</i> -BuOH-Extraktes mittels Sephadex LH-20 Säulenchromatographie	64
2.1.9.2	Fraktionierung der Gerbstofffraktionen mittels Sephadex LH-20 Säulenchromatographie	65
2.1.9.3	GPC der Gerbstofffraktionen mittels MCI-Gel [®] CHP20P	65
2.1.9.4	Isolierung von Einzelsubstanzen aus der Gerbstofffraktion mittels präparativer HPLC	70
2.1.10	Enantiomerentrennung	77
2.1.11	Bestimmung der absoluten Konfiguration der Zucker.....	78
2.1.12	Esterspaltung von Phenylpropanoid-Derivaten durch milde alkalische Hydrolyse	79
2.1.12.1	Aufreinigung nach milder alkalischer Hydrolyse von S3F4M4H1 (99) mittels präparativer RP-18-HPLC	80
2.1.12.2	Aufreinigung nach milder alkalischer Hydrolyse von S3F4M5H6 (108) mittels präparativer RP-18-HPLC	80
2.1.12.3	Aufreinigung nach milder alkalischer Hydrolyse von S4C3H3 (16) mittels präparativer RP-18-HPLC	81
2.1.13	Strukturaufklärung und Charakterisierung.....	82
2.1.13.1	NMR-Spektroskopie	82
2.1.13.2	Massenspektrometrie	83
2.1.13.3	UV-Vis-Spektroskopie.....	83

2.1.13.4	Polarimetrie	84
2.1.13.5	CD-Spektroskopie	84
2.2	α -Glucosidase-Assay	85
2.2.1	Chemikalien, Enzyme und Geräte.....	85
2.2.2	Bestimmung der α -Glucosidasehemmung	86
3	Ergebnisse	89
3.1	Isolierung von Einzelsubstanzen.....	89
3.1.1	Isolierungsstrategie.....	89
3.1.2	Extraktion und Flüssig-Flüssig Verteilung	89
3.1.3	Isolierung von Einzelsubstanzen aus dem DCM-Extrakt	91
3.1.4	Isolierung von Einzelsubstanzen aus dem EtOAc-Extrakt	94
3.1.4.1	Fraktionierung des EtOAc-Extraktes mittels Sephadex LH-20 Säulenchromatographie.....	94
3.1.5	Isolierung von Einzelsubstanzen aus dem <i>n</i> -BuOH-Extrakt.....	103
3.1.5.1	Generierung einer Gerbstofffraktion und deren Fraktionierung mittels Sephadex LH-20 Säulenchromatographie.....	103
3.2	Strukturaufklärung der isolierten Verbindungen.....	109
3.2.1	Phenolische Verbindungen.....	109
3.2.1.1	Juglone (Naphtochinone)	109
3.2.1.2	Tetralone.....	114
3.2.1.3	Anthrachinone	137
3.2.1.4	Diarylheptanoide	140
3.2.1.5	Flavonoide	144
3.2.1.6	Oligomere Proanthocyanidine.....	169
3.2.1.7	Phenylpropanoide.....	181
3.2.1.8	Neolignane	190
3.2.1.9	Phenolische Ascorbigene	194
3.2.1.10	Sonstige	198
3.2.2	Terpene.....	200

3.2.2.1	Sesquiterpene	200
3.2.2.2	Diterpene	201
3.2.2.3	Triterpene	203
3.2.2.4	Apocarotinoide	205
3.2.3	Sonstige	234
3.2.3.1	Alkaloid	234
3.2.3.2	Fettsäuren	235
3.3	α -Glucosidase Assay	237
4	Diskussion	242
4.1	Chemotaxonomische Analyse der isolierten Verbindungen	242
4.2	Bewertung der Ergebnisse des α -Glucosidase-Assays	258
5	Zusammenfassung	261
6	Summary	263
7	Literatur	265
8	Eidesstattliche Erklärung	301

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

% (m/m)	Gewichtsprozent
% (V/V)	Volumenprozent
1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
AA	Acetic Acid, Essigsäure
ACN	Acetonitril
AS	Anisaldehyd/Schwefelsäure-Reagenz
AU	Absorbance Unit, Absorptionseinheit
BP	Biphenyl
BSA	Bovines Serumalbumin
BuOH	Butanol
CD	Circulardichroismus
conc.	concisus, grob geschnitten
COSY	Correlated spectroscopy
CPC	Centrifugal Partition Chromatography, Gegenstromverteilungschromatographie
DAD	Diodenarray-Detektor
DC	Dünnschichtchromatographie; Dünnschichtchromatogramm
DCM	Dichlormethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
FA	Formic Acid, Ameisensäure
FM	Fließmittel
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HEMWat	Heptan/Ethylacetat/Methanol/Wasser
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HPLC	High Performance Liquid Chromatography, Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HR	High Resolution, hochauflösend
HRESI	High Resolution Electrospray Ionization
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IC ₅₀	Half maximal Inhibitory Concentration, mittlere inhibitorische Konzentration
IPA	Isopropylalkohol

M	Molar
m/z	Mass-to-charge ratio
MCI	Mitsubishi Chemical Industries
MeOH	Methanol
MPLC	Mitteldruckflüssigkeitschromatographie
MS	Massenspektrometrie
net	netto
NMR	Nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanzspektroskopie
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
NP	Normalphase
NP	4-Nitrophenol
NPG	4-Nitrophenyl α -D-glucoopyranoside
NRM	Naturstoffreagenz/Macrogol
PBS	Phosphate Buffered Saline, Phosphat-gepufferte Salzlösung
ppm	Parts per million
Q-TOF	Quadrupole time-of-flight, Quadrupol-Flugzeitmassenspektrometer
rpm.	Rounds per minute, Umdrehungen pro Minute
R ²	Bestimmtheitsmaß
R _f	Retentionsfaktor
ROESY	Rotating frame Overhauser Enhancement Spectroscopy
RP	Reverse Phase, Umkehrphase
R _t	Retentionszeit
RT	Raumtemperatur
TFA	Trifluoressigsäure
TT	Tieftemperatur, 233 K
VH	Vanillin/Salzsäure Reagenz

1 EINLEITUNG

1.1 Die Familie der Juglandaceae

Die Juglandaceae (Walnussgewächse) gehören zusammen mit den Fagaceae, den Betulaceae, den Myricaceae und noch vier weiteren Familien zur Ordnung der Fagales (Gemeinholzer 2018; Manos und Stone 2001). Die mehr als 60 Arten umfassende Familie lässt sich in zwei Unterfamilien (Engelhadioideae und Juglandoideae) einteilen (Abbildung 1), wovon letztere noch in zwei Triben bzw. mehrere Subtriben untergliedert ist. Insgesamt umfasst die Familie neun rezente Gattungen (Manos et al. 2007). Dabei handelt es sich um monözische, laubabwerfende Gehölzpflanzen (vorwiegend Bäume), deren aromatische Blätter allesamt gefiedert sind. Die Blattnarben weisen drei Gruppen von auffälligen Leitbündelsträngen auf. Männliche Blüten sind als hängende Kätzchen an vorjährigen Trieben zu finden, wohingegen sich die weiblichen Blüten in Form von Ähren an diesjährigen Trieben bilden. Die Blütenhülle besteht aus 0-4 Tepalen und der Blütenboden ist oft mit einem Tragblatt (Braktee) und zwei Vorblättern (Brakteola) verwachsen. Der unterständige Fruchtknoten besteht meist aus zwei verwachsenen Fruchtblättern, die Früchte sind Nüsse. Vertreter der Familie sind heute in Südosteuropa, in Zentral-, Ost- und Südasien sowie in Zentral- und Südamerika beheimatet (Gemeinholzer 2018; Manning 1978; Manos und Stone 2001).

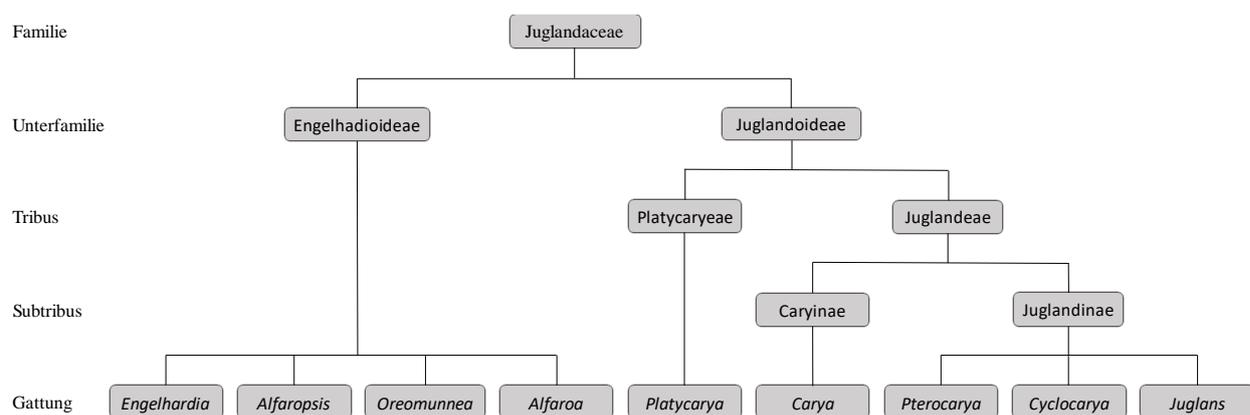


Abbildung 1 Systematische Gliederung der Juglandaceae nach Manos et al. (2007).

1.1.1 Die Gattung *Juglans*

Unter die Gattung *Juglans* fallen sommergrüne, große, monözische Bäume mit oft verzweigter Hauptachse, die allerdings auch strauchartig wachsen können. Die ganzrandigen bis gesägten Fiederblätter sind spiralg angeordnet. Die männlichen Kätzchen hängen einzeln an vorjährigen

Sprossen und die weiblichen Ähren sind 2-30blütig. Die Nussoberfläche ist glatt bis scharf gerippt und zergratet, wobei die Nusswand dünn bis knöchern mit oft auffälligen Ausbuchtungen versehen ist. Zur Gattung zählen 21 Arten, die im südlichen Mitteleuropa bis Ostasien, in Japan, dem östlichen und westlichen Nordamerika bis nach Nord-Argentinien verbreitet sind (Abbildung 2). Die Gattung lässt sich unter anderem anhand der Morphologie der Blätter und der Nüsse in vier Sektionen einteilen (Schaarschmidt 2006):

Sektion *Juglans* (Walnüsse)

Die Endfieder bei Arten dieser Sektion ist meist größer als die Seitenfiedern (5-9(11)) und die Nuss ist vierkammerig. Die Sektion besteht aus den Arten *J. regia* L. und *J. sigillata* Dode. Letztere besitzt im Gegensatz zur dünnen Schale und dem papierähnlichen Septum von *J. regia* eine dickere Schale und dunkle Kerne. Früher wurde sie als Ökotyp von *J. regia* angesehen, wohingegen neuere genetische Untersuchungen von einer eigenständigen Art ausgehen (Aradhya et al. 2007). Das Vorkommen dieser Sektion erstreckt sich vom südlichen Mitteleuropa bis China (Schaarschmidt 2006).

Sektion *Rhysocaryon* (Schwarznüsse)

Die Endfieder bei Arten dieser Sektion ist meist kleiner als die Seitenfiedern (9-17) und die dickwandigen Nüsse sind vierkammerig mit einem dicken Septum. Die gegenwärtig 14 Arten dieser Sektion sind endemisch in Amerika, wovon sieben in Nordamerika (*J. californica* S. Watson, *J. hindsii* Jeps. ex R.E. Sm., *J. hirsuta* W.E. Manning, *J. major* (Torr.) A. Heller, *J. microcarpa* Berland., *J. mollis* Engelm., *J. nigra* L.) drei in Zentralamerika (*J. olanchana* Standl. & L.O. Williams, *J. steyermarkii* W.E. Manning, *J. guatemalensis* W.E. Manning) und vier in Südamerika (*J. australis* Griesb., *J. boliviana* (C. DC.) Dode, *J. neotropica* Diels, and *J. venezuelensis* W.E. Manning) vorkommen (Aradhya et al. 2007).

Sektion *Cardiocaryon* („Orientalische Butternüsse“)

Arten dieser Sektion besitzen 9-17 Fiedern und eine dickwandige, zweikammerige Nuss mit dickem Septum. Die Sektion umfasst drei Arten (*J. ailantifolia* Carr., *J. cathayensis* Dode und *J. mandshurica* Maxim.), die alle in Ostasien beheimatet sind (Aradhya et al. 2007). Neuerdings werden *J. cathayensis* und *J. mandshurica* als eine Art betrachtet (Stevens et al. 2018; The Plant List 2013).

Sektion *Trachycaryon* (Butternuss)

Die einzige Art (*J. cinerea* L.) dieser Sektion weist 11-19 Fiederblätter auf und ihre zweikammerige Nuss besitzt eine dicke Schale und ein dickes Septum. *J. cinerea* kommt ausschließlich im östlichen Nordamerika vor (Aradhy et al. 2007).

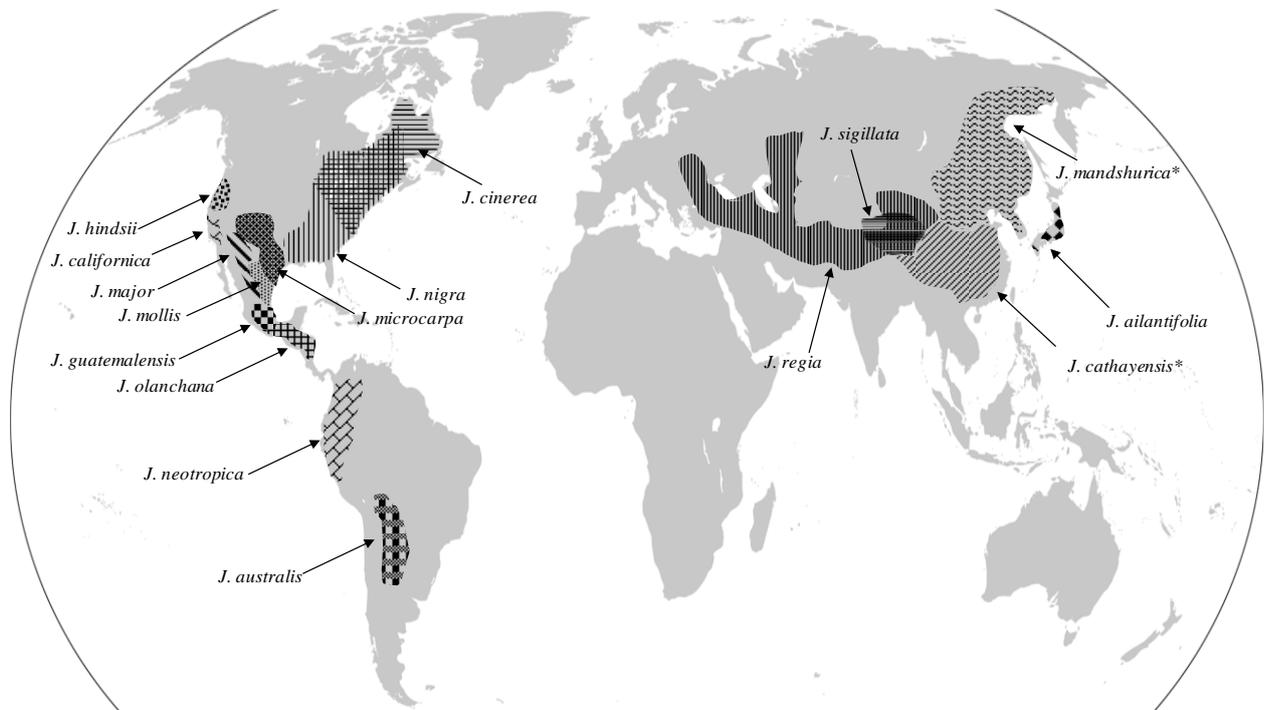


Abbildung 2 Heutige natürliche Verbreitungsgebiete einiger *Juglans* Arten modifiziert nach Aradhy et al. (2007) und McGranahan und Leslie (1991); * diese beiden Arten werden manchmal als eine Art (*J. mandshurica*) zusammengefasst.

Der Ursprung der Gattung *Juglans* liegt wahrscheinlich im Übergang zwischen spätem Paläozän und frühem Eozän (vor ca. 54 Mio. Jahren). Über die nordatlantische Landbrücke konnten sich Vertreter der Gattung von Ostamerika nach Westeuropa bis ins späte Eozän (vor ca. 38-34 Mio. Jahren) und über die Beringstraße von Westamerika nach Ostasien bis ins mittlere Tertiär (vor ca. 34-23 Mio. Jahren) ausbreiten, weshalb die Gattung bis heute eine interkontinentale Verbreitung aufweist. Seit Längerem ging man davon aus, dass die beiden Sektionen *Rhysocaryon* und *Cardiocaryon* zeitgleich (vor ca. 45 Mio. Jahren) von der Sektion *Juglans* divergierten und sich erst anschließend voneinander differenzierten. Allerdings steht diese These in Diskrepanz zur heutigen geografischen Verteilung der Sektionen. So ist es widersprüchlich, dass, obwohl sich die Sektionen einen gemeinsamen Vorfahren teilen, *Rhysocaryon* nur in Amerika und die Butternüsse sowohl in Amerika (*J. cinerea*) als auch in Asien verbreitet sind. Neuere molekulargenetische Untersuchungen haben sich es zur Aufgabe gemacht, diese Diskrepanz aufzuklären, wodurch *J. cinerea* zunächst zur Sektion *Cardiocaryon* und später zu *Rhysocaryon* eingeordnet wurde (Aradhy et al. 2007; Dong et al. 2017). Mittlerweile wird auch diskutiert, ob sich zunächst die

Sektion *Rhysocaryon* (vor ca. 47,6 Mio. Jahren) und anschließend die Sektion *Cardiocaryon* (vor ca. 44,8 Mio. Jahren) von der Sektion *Juglans* abgespalten haben.

Durch Kontinentaldrift und Eiszeiten werden die Verbindungen zwischen den Kontinenten ab dem Pliozän (vor ca. 5,3-2,6 Mio. Jahren) blockiert, wodurch es zu einer separaten Evolution der Arten in der Alten und der Neuen Welt kam. Als die Gletscherausbreitungen während der Eiszeiten von Norden her zunahmen, wurden die einzelnen Vertreter der Gattung in den wärmeren Süden hin abgedrängt. In Nordamerika war dies durch die Nord/Ost-Ausrichtung der Gebirge fast ungehindert möglich, in Ostasien war die Vergletscherung weniger ausgeprägt, sodass hier viele Arten überleben konnten. Bei den Populationen in Europa hingegen sorgte die Ost/West-Ausbreitung der Alpen für ein komplettes Aussterben aller *Juglans* Arten. In wie weit einzelne Populationen im Mittelmeerraum die Eiszeiten überdauern konnten, ist bis heute noch nicht gänzlich geklärt (Aradhya et al. 2007; Schaarschmidt 2006; Wittig 2012).

1.1.2 *Juglans regia* L.

Botanik



Abbildung 3 Walnussbaum im Botanischen Garten der Universität Regensburg.

Die Echte Walnuss oder *Juglans regia* ist ein sommergrüner Baum, der eine Höhe von bis zu 35 m erreichen kann und eine breite, abgerundete Krone aufweist (Abbildung 3). Einzelne Individuen können ein Alter von bis zu 150 Jahren erreichen. Die Triebe sind anfangs spärlich rostfarben behaart, später kahl, glänzend mit olivbrauner Farbe und hellen Lentizellen. Die Blattnarben sind auffällig groß und das Mark ist quer gekammert. Die mit wenig Schuppen versehenen Knospen sind grau- bis schwarzbraun, wobei die Endknospe größer als die Seitenknospen ist. Dabei handelt es sich entweder um kugelige Laubknospen oder zapfenförmige Blütenknospen. Die Blätter sind spiralig angeordnet, unpaarig gefiedert und weisen beim Zerreiben einen aromatischen Duft auf. Die Anzahl der ovalen, ganzrandigen Fiederblätter beläuft sich



Abbildung 4 Fiederblätter der Walnuss.

auf meistens fünf bis neun, wobei die Endfieder gestielt und größer ist als die seitlichen Fiederblätter (Abbildung 4). Die junge Rinde ist anfangs glatt, hell- bis silbergrau und wird später tief gefurcht und dunkelgrau. Bei der Pflanze handelt es sich um einen Windbestäuber, die Blüte beginnt Ende April bis Anfang Juni zeitgleich mit dem Laubaustrieb. Die Blüten sind monözisch, wobei die männlichen, hängenden Kätzchen aus vorjährigen Trieben und

die weiblichen einzeln oder bis zu fünf an der Zahl in Ähren an diesjährigen Trieben auswachsen. Die weiblichen Blüten sind eher unscheinbar, besitzen aber zwei große weißliche oder rötliche Narben. Die Früchte reifen im September und Oktober heran. Es handelt sich dabei um einsamige Nüsse, die von einer glatten, dicken, grünen Schale umgeben sind. Die Nuss ist kugelig bis oval mit einer stark verholzten, hellbraunen, leicht gefurchten, aus zwei Hälften bestehender verwachsenen Schale. Die nahrhaften Samen bestehen vor allem aus den zwei gefalteten Keimblättern, die von einem dünnen, spröden Septum getrennt sind (Aas 2008; Schaarschmidt 2006).

Verbreitungsgeschichte

Populationen von Arten aus denen die heutige Walnuss *J. regia* hervorgegangen ist, waren seit dem Eozän (vor ca. 54 - 34 Mio. Jahren) bis zum Ende des Tertiärs vor ca. 2,6 Mio. Jahren in Europa weit verbreitet. Durch die Kaltphasen des Pleistozäns (vor ca. 2,6 Mio. - 11.700 Jahren) kam es in Europa zum Aussterben der *Juglans* Populationen, wobei nur in Refugialgebieten im Südosten Europas, vor allem im Kaukasus oder im Gebiet um das nördliche Pakistan einzelne Populationen überleben konnten. Ob zusätzlich noch einzelne isolierte *Juglans* Populationen im Mittelmeerraum überlebten, ist bis heute noch nicht gänzlich geklärt (Aradhya et al. 2017; Schaarschmidt 2006). Da die räumliche Ausbreitung von *Juglans* Arten durch ihre schweren Nüsse begrenzt ist, liegt es auf der Hand, dass das heutige Verbreitungsgebiet anthropogenen Ursprungs ist. Obwohl manche Quellen von einer anthropogenen Verbreitung der Walnuss in vorgeschichtlicher Zeit ausgehen (Joly und Visset 2009), ist nur die kultivierte Verbreitung in den letzten 1-2 Jahrtausenden v. Chr. gesichert. Vor allem durch die Griechen und die Römer wurde die Walnuss in großen Teilen Europas wieder eingeführt (Beer et al. 2008).

Mythologie



Abbildung 5 Oben links: zwei der fünf original Karyatiden im Akropolis Museum in Athen; oben rechts: die sechste Karytide im British Museum in London; unten: Karyatiden des Erechtheion Temepls auf der Akropolis in Athen.

Da die Walnuss bereits für die Griechen in der Antike eine wichtige Nahrungsquelle darstellte, haben die Nuss und der Baum auch in der Mythologie immer wieder einen besonderen Platz eingenommen. Eine Sage aus dem antiken Griechenland zieht sich bis in die Gegenwart und findet heute noch auf der Akropolis Beachtung. Während Dionysos - der Gott des Weines - den Lakonierkönig Dion besuchte, verliebte er sich in dessen jüngste Tochter Carya. Da allerdings die Schwestern Caryas auf diese Liebe eifersüchtig waren, verrieten sie das Verhältnis von Dionysos zu Carya ihrem Vater. Daraufhin war Carya so verzweifelt, dass sie starb. Dionysos verwandelte Carya in einen Walnussbaum und ihre Schwestern aus Rache in Steine. Die Nachricht von Caryas Tod wurde von Artemis an die Lakonier überbracht, woraufhin diese in

Gedenken an Carya einen von aus

Holzstämmen geschnitzten Frauengestalten - den Karyatiden - getragenen Tempel errichteten (Cleene und Lejeune 2002). Ein Nachbau dieses Tempels ist heute in Form des Erechtheion auf der Akropolis in Athen zu finden, wobei es sich allerdings bei den Karyatiden um Replikat handelt. Fünf der echten Karyatiden sind im Akropolis Museum in Athen und die sechste im British Museum in London zu finden (Abbildung 5).

Inhaltsstoffe

Zu den Inhaltsstoffen der Walnussblätter zählen vor allem Gerbstoffe und Flavonoidglykoside. Außerdem wurden neben Naphtochinonen, Tetralonen und Anthrachinonen (Verdan et al. 2015; Yao et al. 2012) auch Phenylpropanoide und Diarylheptanoide gefunden (Amaral et al. 2004; Pereira et al. 2007; Schwindl et al. 2017; Wagner und Bauer 1999; Zhao et al. 2014). Weitere Inhaltsstoffe sind Mono- und Sesquiterpene (Rather et al. 2012; Wang et al. 2014) sowie Apocarotinoide (Bou Abdallah et al. 2016; Forino et al. 2016), Steroide (Pauli et al. 2010; Wang et al. 2014) und Vitamin C (Daglish 1951).

Anwendungen

Walnussblätter werden seit Langem volksmedizinisch, vor allem in Form eines Dekokts, in verschiedenen Kulturen eingesetzt. Die Kommission E und der Ausschuss für pflanzliche Arzneimittel (HMPC) der Europäischen Arzneimittel-Agentur (EMA) weisen auf eine adstringierende Wirkung des Dekokts und anderer galenischer Zubereitungen hin, die bei leichten, oberflächlichen Entzündungen der Haut und bei übermäßiger Schweißabsonderung der Hände und Füße angewendet werden können (Committee on Herbal Medicinal Products (HMPC) 2013). Volksmedizinisch wurden Krankheiten wie Malaria (Fujita et al. 1995), rheumatisch bedingte Schmerzen (Wichtl und Czygan 2002; Yeşilada 2002), venöse Insuffizienz, Entzündungen des Mund- und Rachenraumes sowie Schuppen (Bruneton 1993), Durchfall (Wichtl und Czygan 2002), Hypoglykämie (Subramoniam 2016), Diabetes (Pieroni et al. 2010), Hauttuberkulose (Eisenman et al. 2013) und Lidrandentzündungen (Geßner et al. 1974) behandelt. Weiter sind antibakterielle (Pereira et al. 2007), antivirale (Mouhajir et al. 2008), adstringierende (Wichtl und Czygan 2002), antihelminthische (Bruni et al. 1997; Eisenman et al. 2013; Geßner et al. 1974), schweißregulierende (Schilcher et al. 2016), keratolytische (Subramoniam 2016) und sedative Effekte (Gîrzu et al. 2008) in der Literatur beschrieben.

1.1.3 Pharmakologische *in vitro* Untersuchungen

Aufgrund des langen volksmedizinischen Gebrauchs von Walnussblättern haben es sich viele Studien zum Ziel gemacht, die Wirkungen wissenschaftlich zu belegen. Eine kleine Übersicht einiger pharmakologischer *in vitro* Untersuchungen von Walnussblattextrakten soll im Folgenden gegeben werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Walnussblattextrakte vor allem gute

Radikalfängereigenschaften, zytotoxische Effekte gegen Krebszellen sowie antibakterielle und antidiabetische Effekte aufwiesen.

1.1.3.1 Radikalfang

Radikale, und vor allem reaktive Sauerstoffspezies (ROS), die in biologischen Systemen u. a. durch den Stoffwechsel anfallen, können im Übermaß zu gravierenden Zellschädigungen führen. Dabei spielen Lipidschäden durch eine Oxidation von ungesättigten Fettsäuren, die die Biomembranen aufbauen, sowie Protein- und DNA-Schädigungen eine große Rolle (Hänsel et al. 2010). Da manche sekundäre Pflanzenstoffe einen Überschuss an solchen zellschädigenden Verbindungen abfangen und somit einen positiven Nutzen für die Gesundheit haben können, wurden verschiedene Assays entwickelt, um potentielle Radikalfängereigenschaften von pflanzlichen Extrakten bzw. von daraus isolierten Einzelsubstanzen zu untersuchen. Auch für Walnussblattextrakte wurden solche Untersuchungen durchgeführt. Vor allem im DPPH (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl)-Assay wurde die Eigenschaft Radikale abzufangen von, mit verschiedenen Lösungsmitteln hergestellten, Walnussblattextrakten häufig belegt (Zhao et al. 2014). Die Fähigkeit eines ethanolischen Walnussblattextrakts, verschiedene ROS unschädlich zu machen, wurde von Almeida et al. (2008) nachgewiesen. Auch in einer Studie an Mäusemakrophagen (RAW264.7) konnte das antioxidative Potential eines flavonoidangereicherten Walnussblattextraktes mit dem 2',7'-Dichlorodihydrofluorescein Diacetat (DCFH-DA)-Assay belegt werden (Zhao et al. 2014). Außerdem konnte das antioxidative Potential eines methanolischen Walnussblattextrakts durch eine verminderte, durch 2,2'-Azobis(2-amidinopropan) Dihydrochlorid (AAPH) induzierte, Hämolyse von humanen Erythrozyten aufgezeigt werden (Carvalho et al. 2010). Des Weiteren konnte in einem Enzym Assay eine Katalaseaktivierung durch Zugabe eines Walnussblattextraktes gezeigt werden (Gawlik-Dziki et al. 2014). Auch ein ätherisches Öl aus Walnussblättern wies starke Radikalfängereigenschaften in einem Hydroxylradikal-Assay auf (Rather et al. 2012).

1.1.3.2 Zytotoxische Effekte

Viele pflanzliche Inhaltsstoffe sind bekannt dafür zytotoxische Effekte zu besitzen. In der Literatur konnte auch eine zytotoxische Wirkung von Walnussblattextrakten gegenüber Krebszellen nachgewiesen werden. So wurden antiproliferative Eigenschaften gegenüber Brust- (MCF-7), Colon- (HTC-15) und Leberkrebszellen (HepG2) sowie gegen Cervixkarzinomzellen (HeLa) beobachtet, wobei im gleichen Konzentrationsbereich keine toxischen Effekte bei normalen, primären „nicht-entarteten“ Leberzellen (PLP2) nachweisbar waren (Santos et al. 2013). Die zytotoxischen Effekte auf die MCF7-Brustkrebszellen, aber auch auf Krebszellen der oberen

Speiseröhre (BHY), konnte auch von einer anderen Studie belegt werden, wobei auf die besondere Wirksamkeit eines lipophilen Chloroformextrakts hingewiesen wurde (Salimi et al. 2012). Eine andere Studie wies antiproliferative Eigenschaften gegen menschliche Nierenkrebszelllinien (A-498 und 769-P) sowie gegen Colonkarzinomzellen (Caco-2) nach (Carvalho et al. 2010).

1.1.3.3 Antibakterielle Effekte

Die sekundären Inhaltsstoffe von Walnussblattextrakten wiesen auch starke antibakterielle Effekte speziell gegen grampositive Bakterien (*Bacillus cereus*, *B. subtilis*, *Staphylococcus aureus*), nicht aber gegen gramnegative Bakterien und Pilze auf (Pereira et al. 2007). Die verstärkte Wirksamkeit gegen grampositive gegenüber gramnegativen Bakterien konnte auch für das ätherische Öl aus einem Hydrodestillat von Walnussblättern nachgewiesen werden (Rather et al. 2012). Eine andere Studie befasste sich mit akneverursachenden Bakterien (*Propionibacterium acnes*, *Staphylococcus aureus* and *S. epidermidis*), wobei der untersuchte Walnussblattextrakt eine antibakterielle Aktivität zeigte (Qadan et al. 2005).

1.1.3.4 Hypoglykämische Effekte

Diabetes mellitus ist eine Stoffwechselerkrankung, die sich durch zu hohe Blutzuckerwerte, bedingt durch eine gestörte Insulinsensitivität und -produktion des Körpers, kennzeichnet. Dauerhaft erhöhte Blutzuckerwerte haben verheerende Auswirkungen auf den Körper, wodurch eine hypoglykämische Therapie von essentieller Wichtigkeit ist. Dabei können verschiedene Ansätze, beispielsweise eine verlangsamte Stärkeverdauung, verminderte Glucoseaufnahme durch den Darm oder eine gesteigerte Glucoseaufnahme in Muskelzellen, eine Rolle spielen. Auch können eine induzierte Insulinausschüttung sowie gesteigerte Insulinsensitivität durch beispielsweise eine Aktivierung des Peroxisom Proliferatoractivated Receptor Gamma (PPAR γ) oder eine Inhibierung der Protein Tyrosin Phosphatase 1B (PTP1B) wichtige Angriffspunkte sein. Da die Zahl der Diabetiker weltweit zunimmt und die gängigen antidiabetischen Mittel teilweise starke Nebenwirkungen aufweisen, ist es von wissenschaftlichem Interesse, neue verträgliche hypoglykämische Arzneistoffe zu finden (Subramoniam 2016). Aufgrund ihrer langen volksmedizinischen Tradition rückt auch die Walnuss als antidiabetisches Mittel in den wissenschaftlichen Fokus. So konnte in murinen Myozyten (C2C12) eine erhöhte Glucoseaufnahme, eine Inhibierung von PTP1B sowie eine Aktivierung von PPAR γ gezeigt werden (Pitschmann et al. 2014). Dagegen konnte in HepG2 und Caco-2 Zelllinien eine reduzierte Glucoseaufnahme durch Zugabe eines Walnussblattextrakts nachgewiesen werden, wobei eine bioaktivitätsgeleitete Fraktionierung zur Isolierung möglicher potenter Inhaltsstoffe führte (Forino et al. 2016). Ein wässriger Extrakt zeigte in einer anderen Veröffentlichung eine kompetitive

Hemmung einer porcinen, pankreatischen α -Amylase (Rahimzadeh et al. 2014). In einem Screening koranischer Medizinalpflanzen konnte eine starke α -Glucosidaseinhibierung eines Walnussextraktes gezeigt werden (Sancheti et al. 2011). Eine andere Studie wies die α -Glucosidaseinhibierung eines Walnussblattextrakts mit Dünndarmenzymen aus Ratten nach (Teimori et al. 2010). Dieselbe Studie konnte trotz eines dokumentierten reduzierten Blutzuckerspiegels in lebenden Raten allerdings keine Veränderung der Insulin- und GLUT-4-Genexpression finden. Der blutzuckersenkende Effekt mit erhöhtem Insulinspiegel und vermindertem Glykohämoglobin (HbA1c) wurde auch in einer Studie von Asgary et al. (2008) an diabeteskranken Ratten reproduziert. Später konnten diese Effekte sogar in einer Humanstudie nachgewiesen werden (Hosseini et al. 2014).

1.2 Zielsetzung

Um das bekannte Inhaltsstoffspektrum von Walnussblättern (*Juglandis folium*, *Juglans regia*) zu erweitern und genauer zu charakterisieren sowie mögliche chemotaxonomische Marker zu identifizieren, sollte aus Walnussblättern ein Extrakt hergestellt und dieser mittels verschiedener chromatographischer Methoden aufgearbeitet werden. Die so isolierten Einzelsubstanzen sollten mit Hilfe von spektroskopischen und -metrischen Methoden identifiziert und durch Literaturabgleich in einen chemotaxonomischen Bezug gebracht werden. Des Weiteren sollte das aktive Prinzip der α -Glucosidaseinhibierung eines Walnussblattextrakts durch einen *in vitro* Enzymassay evaluiert werden.

2 MATERIAL UND METHODEN

2.1 Phytochemische Methoden

2.1.1 Geräte, Chemikalien und Software

2.1.1.1 Geräte

Die für diese Arbeit benutzten Geräte und Verbrauchsgegenstände sind in Tabelle 2-1 aufgelistet.

Tabelle 2-1 Liste der verwendeten Geräte und Verbrauchsgegenstände.

#	Modell	Hersteller
Amberlite IR 120 plus	Stark sauer, hydrogen form	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
Analysewaage	R 160 P	Sartorius, Göttingen, Deutschland
CD-Spektropolarimeter	J-715	JASCO, Groß-Umstadt, Deutschland
CPC	SCPC-250	Armen instrument Sas., Saint-Avé, Frankreich
	510 (Pumpe)	Waters GmbH, Eschborn, Deutschland
DC Geräte	Linomat 5 (Auftragung) Reprostar 3 (Dokumentation) WinCats 1.4.2 (Software)	Camag, Muttenz, Schweiz
DC Kammern	Doppeltrogkammer 20 x 20 cm Doppeltrogkammer 20 x 10 cm Doppeltrogkammer 10 x 10 cm	Camag, Muttenz, Schweiz
DC Platten	TLC Silica gel 60 F254 aluminium sheets, 20 x 20 cm	Merck, Darmstadt, Deutschland
Einmalspritzen	Norm-Ject, Tuberculin, 1 ml	Henke Sass Wolf, Tuttlingen, Deutschland
Entgaser	ERC-3215 alpha	Ercatech AG, Bern, Schweiz
Faltenfilter	Grade 1289, 84 g/m ² , 90 mm Durchmesser	Sartorius, Göttingen, Deutschland

#	Modell	Hersteller
Flash Chromatographie Anlage	Spot Flash Liquid Chromatography, SPOT-System Ser.-No. 08-01-108, single-beam spectrophotometer	Armen Instrument, Saint-Avé, Frankreich
Flash Chromatographie Anlage	Armen Glider Flash V2.3 (Software)	Armen Instrument, Saint-Avé, Frankreich
Fraktionskollektor	Mutiral 2111	LKB, Bromma, Stockholm, Schweden
Gefriertrocknung	P10-85	Dieter Piatkowski-Forschungsgeräte, München, Deutschland
	Ilmvac PK 8 D Rotary Vane Pump	Ilmvac GmbH, Ilmenau, Deutschland
Glasgeräte (versch. Volumina)	Mess- und Vollpipetten Messkolben Scheidetrichter Messzylinder Rundkolben	Brand GmbH & Co., KG, Wertheim, Deutschland
Glassäule zur Flüssigkeitschromatographie	Länge 60 cm, Ø 2,5 cm	BESTA-Technik für Chromatographie GmbH, Wilhelmsfeld, Deutschland
Heizplatte	Thermoplate S	Desaga, Nümbrecht, Deutschland
HPLC Spritze	2.5 ml VWR Glass Tight Syringe 549-0537	VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland
HPLC, analytisch	LaChrom Elite L-2200 (Autosampler) LaChrom Elite L-2130 (Pumpe) LaChrom Elite L-2455 (DAD) LaChrom Elite L-2350 (Säulenofen) Software: EZChrom Elite 3.1.7	Hitachi, Tokio, Japan; Vertrieb: VWR, Darmstadt, Deutschland
HPLC, präparativ, 1	Agilent 1260 Infinity (binäre Pumpe) Agilent 1260 Infinity (Fraktionssammler) Agilent 1260 Infinity (DAD) Agilent 1260 Infinity (manueller Injektor)	Agilent Technologies GmbH, Waldbronn, Deutschland
HPLC, präparativ, 2	Varian ProStar 210 (binäre Pumpe) Varian ProStar 335 (DAD)	Varian GmbH, Darmstadt, Deutschland
HPLC-Spritze	Gastight®, Serie 1000, 2,5 ml	VWR, Darmstadt, Deutschland
HPLC-Vial	11 mm CrimpSnap-Vial, braun, 2 ml	Wicom, Heppenheim, Deutschland

#	Modell	Hersteller
Hydrolysegefäß	Wheaton-V-Vials, 5 ml, mit PTFE/Silicon Septum	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
Isopropanolbad	Kühler EK 30	Haake, Karlsruhe, Deutschland
Kompaktschüttler	KS-10	Edmund Bühler GmbH, Bodelshausen, Deutschland
Massenspektrometer	HRESI-MS: Q-TOF 6540 UHD	Agilent Technologies GmbH, Waldbronn, Deutschland
Messkolben	Verschiedene Volumina	Brand, Wertheim, Deutschland
Mikropipetten	Blaubrand® intraMARK (5, 10, 20 µl)	Brand, Wertheim, Deutschland
NMR	Avance 300 Avance III HD 400 Avance III 600 kryo Topspin 3.2 (Software)	Bruker Corporation, Gillerica, USA
NMR Röhrchen	Standard Series™ NMR Tubes (507-HP-8)	Norell Corporation, New Jersey, USA
Oberschalenwaage	MC 1, Laboratory LC 6200 S	Sartorius, Göttingen, Deutschland
Pasteurpipetten	150 mm, 230 mm	VWR, Darmstadt, Deutschland
pH-Meter	InoLab pH Level 1, Elektrode SenTix Mic	WTW, Weilheim, Deutschland
pH-Papier	Universal Indikator, pH 1-10	Merck, Darmstadt, Deutschland
Pipetten	2,5 Research (0,1-2,5 µl) 10 Reference (2,5-10 µl) 100 Reference (10-100 µl) 1000 Reference (100-1000 µl)	Eppendorf, Hamburg, Deutschland
Pipettenspitzen	Blaubrand® intraMARK (5, 10, 20 µl)	Brand, Wertheim, Deutschland
	0,5 µl, 10 µl	Kinesis, Lengenfeld, Deutschland
	100 µl, 1000 µl	Sarstedt, Nümbrecht, Deutschland
Polarimeter	UniPol L1000	Firma Schmidt + Haensch GmbH & Co., Berlin, Deutschland
Quarzküvetten	100-QSQ, 0,1 cm	Hellma GmbH & Co. KG, Müllheim, Deutschland
	QS, 1,0 cm	
Reinstwasseranlage	Astacus LS	MembraPure, Bodenheim, Deutschland
Rotationsverdampfer	Laborota 4003-control	Heidolph, Schwabach, Deutschland
Schüttler	Vortex Genie 2	Bender & Hobein, Zürich, Schweiz
Sterilfilter	PERFECT-FLOW® RC 0,2 µm	Wicom, Heppenheim, Deutschland
Trockenschrank	771.36	Memmert, Schwabach, Deutschland
Ultraschallbad	Ultrasonic cleaner US1700TH	VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland

#	Modell	Hersteller
Ultrazentrifugalmühle	Ultrazentrifugalmühle 2011, Sieb 0,5	Retsch, Haan, Deutschland
UV-Spektrophotometer	Cary 50 Scan Cary WinUV 3.00(182) (Software)	Varian GmbH, Darmstadt, Deutschland
Wasserbad	Hbr 24 digital	IKA Labortechnik, Staufen, Deutschland
Zeichensoftware für chemische Strukturen	ChemDraw Professional 17.1	PerkinElmer Infromatics, Baesweiler, Deutschland
Zentrifuge	Jouan BR4i multifunction centrifuge	Thermo Electron Corporation, Waltham, USA

2.1.1.2 Chemikalien

Die Chemikalien und Lösungsmittel, die in dieser Arbeit benutzt wurden sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst.

Tabelle 2-2 Liste der Chemikalien und Lösungsmittel.

#	Spezifikation	Hersteller
(S)-(+)-2-Methylbuttersäureanhydrid	95 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
1-Butanol/ <i>n</i> -BuOH	p.a.	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
2-Propanol/IPA	HPLC for Gradient Analysis	Fisher Scientific International Inc., Pittsburgh, USA
Aceton	p.a.	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
Aceton- <i>d</i> ₆	≥ 99,8 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
Acetonitril/ACN	p.a. (EMSURE®)	Merck, Darmstadt, Deutschland
Acetonitril/ACN	LiChrosolv® Reag. Ph. Eur., gradient grade for liquid chromatography	Merck, Darmstadt, Deutschland
Ameisensäure	98-99 %, p.a.	Merck, Darmstadt, Deutschland
Anisaldehyd	<i>p</i> -Methoxybenzaldehyd, zur Synthese	Merck, Darmstadt, Deutschland
Anisaldehyd <i>p</i> - Methoxybenzaldehyd	98 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
Chloroform, deuteriert	Chloroform- <i>d</i> ₁ 99,8 %	Deutero, Kastellaun, Deutschland
D-(-)-Rhamnose	-	Carbosynthese, Berkshire, UK
D-(+)-Glucose	Für biochemische Zwecke	Merck, Darmstadt, Deutschland
Dichlormethan/DCM	p.a.	Fisher Scientific International Inc., Pittsburgh, USA

#	Spezifikation	Hersteller
Diphenylboryloxyethylamin	2-Aminoethyldiphenylborinat, 97 %	Fluka, Buchs, Schweiz
DMSO- <i>d</i> ₆	≥ 99,8 %	Deuterio GmbH, Kastellaun, Deutschland
Essigsäure	Eisessig 99 %	Merck, Darmstadt, Deutschland
Ethylacetat	≥99,5 %, AnalaR NORMAPUR® ACS, Reag. Ph. Eur.	VWR, Darmstadt, Deutschland
Ethanol/EtOH	Absolute	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
H ₂ O- <i>d</i> ₂	99,9 %	Deutero GmbH, Kastellaun, Deutschland
L-(-)-Glucose	≥ 99,8 %	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
L-(+)-Rhamnose	99 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
Macrogol 400	Polyethylenglykol 400, zur Synthese	Merck, Darmstadt, Deutschland
MeOH- <i>d</i> ₄	≥ 99,8 %, deuteriert	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
Methanol/MeOH	p.a. (EMSURE®)	Merck, Darmstadt, Deutschland
MeOH	LiChrosolv® Reag. Ph. Eur, gradient grade for liquid chromatography	Merck, Darmstadt, Deutschland
Na ₂ CO ₃	Wasserfrei, für Analyse	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
NaOH	0,1 M	Merck, Darmstadt, Deutschland
Naturstoffreagenz (Diphenylboryloxyethylamin)	≥ 97 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
<i>n</i> -Heptan	≥99 %, HiPerSolv CHROMANORM® für die HPLC	VWR, Darmstadt, Deutschland
<i>n</i> -Hexan	p.a. 99 %, AnalaR NORMAPUR® ACS, Reag. Ph. Eur.	VWR, Darmstadt, Deutschland
Pyridin	p.a.	Merck, Darmstadt, Deutschland
Schwefelsäure	95-97 %, p.a.	Merck, Darmstadt, Deutschland
Toluol	p.a.	Merck, Darmstadt, Deutschland
Trifluoressigsäure	ReagentPlus®, 99 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
Vanillin	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	Roth, Karlsruhe, Deutschland
Wasser (H ₂ O)	<0,05 µS	mit der Reinstwasseranlage hergestellt

2.1.2 Dünnschichtchromatographie

Nach jedem chromatographischen Schritt wurde die Trennung mittels Dünnschichtchromatographie (DC) überprüft. Dazu wurden 5-40 µl – je nach Konzentration der Lösung – eines jeden Reagenzglases mit Mikropipetten auf eine DC-Platte aufgetragen und entwickelt. Möglichst einheitliche Fraktionen wurden identifiziert, vereinigt, benannt und als neue Fraktion behandelt. Die so vereinigten Fraktionen wurden anschließend in Form einer Übersichts-DC dokumentiert. Um hierbei eine einheitliche Auftragung zu gewährleisten, wurden die Fraktionen mit einem Linomat-Auftragegerät (Camag) appliziert. Die mit den Proben beladenen DC-Platten wurden in mit dem jeweiligen Fließmittelsystem gesättigten Doppeltrogkammern entwickelt, wobei die Laufstecke ca. 8 cm betrug. Nach dem Entwickeln wurden die DC-Platten unter einem Fön getrocknet und an der Dokumentierstation (Camag) fotografiert. Anschließend erfolgte die Derivatisierung durch Besprühen mit dem jeweiligen Derivatisierungsreagenz. Nach dem Besprühen mit Anisaldehyd/H₂SO₄ (AS) wurde die DC-Platte solange auf einer Heizplatte bei 120 °C inkubiert, bis die Farbentwicklung am kräftigsten war. Bei der Derivatisierung mit Naturstoffreagenz/Macrogol (NRM) wurde die DC-Platte zuerst für 30 s auf die Heizplatte bei 120 °C gelegt, bevor sie mit Naturstoffreagenz besprüht wurde. Danach wurde sie für 5 min unter kaltem N₂-Strom getrocknet, mit einer Macrogol-Lösung besprüht, erneut für 5 min unter N₂ und anschließend auf der Heizplatte getrocknet. Die Derivatisierung mit Vanillin/HCl (VH) erfolgte durch sukzessives Besprühen mit Vanillin und konzentrierter HCl. Um die Farbentwicklung zu beschleunigen, wurde die DC-Platte kurz auf die Heizplatte gelegt. Die verwendeten Fließmittel und Derivatisierungsreagenzien sind in den Tabellen 2-3 und 2-4 zusammengefasst.

Tabelle 2-3 Fließmittelsysteme für die DC.

Fließmittelsystem (FM)	Zusammensetzung
1	EtOAc:H ₂ O:FA:AA (100:26:11:11)
2	<i>n</i> -Hexan:EtOAc:FA (65:33:2)

Tabelle 2-4 Verwendete Derivatisierungsreagenzien und ihre Zusammensetzung.

Derivatisierungsreagenz	Bestandteile	Menge
Anisaldehyd/H ₂ SO ₄ (AS)	p-Methoxybenzaldehyd	0,5 ml
	AA	10 ml
	MeOH	85 ml
	H ₂ SO ₄	5 ml
Naturstoffreagenz (NR)	Diphenylboryloxyethylamin	1 g
	MeOH	100 ml
Macrogol-Lösung (M)	Macrogol 400	5 g
	MeOH	100 ml
Vanillin/HCl (VH)	Vanillin	1 g
	MeOH	100 ml
	HCl konz.	

2.1.3 Pflanzenmaterial

Die für diese Arbeit verwendete und über Alfred Galke GmbH (Art.-Nr.: 68802; Ch./Lot. 23690) bezogene Droge (Juglandis Fol. conc., *J. regia* L.) stammte laut Lieferant aus Wildsammlungen um das Morava-Flusstal in Südserbien (mündliche Mitteilung). Es handelte sich um geschnittenes Blattmaterial, welches mit Hilfe einer Ultrazentrifugalmühle und einem 0,5 mm Sieb pulverisiert wurde.

2.1.4 Extraktion

300 g gemahlene Blattmaterial wurde in eine leere 2,5 l Glaslösungsmittelflasche gegeben und mit 2,5 l 70 % MeOH (m/m) für 30 min im Ultraschallbad extrahiert. Danach wurde das Lösungsmittel abdekantiert und durch einen Faltenpapierfilter filtriert. Anschließend wurde noch zweimal mit 1,5 l 70 % MeOH für weitere 30 min im Ultraschallbad extrahiert, erneut abdekantiert und filtriert.

Insgesamt wurden auf diese Weise 3,3 kg des gemahlene Blattmaterials mit 60,5 l 70 % MeOH (m/m) extrahiert. Der Extrakt wurde mit einem Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und anschließend gefriergetrocknet. Die Auswaage des gefriergetrockneten Extraktes ergab 590 g.

2.1.5 Regeneration von 70 % MeOH (m/m)

Da für die Extraktion eine große Menge an Lösungsmittel notwendig war, sollte das am Rotationsverdampfer aufgefangene Destillat recycelt und wieder auf 70 % MeOH (m/m) eingestellt werden. Aufgrund einer nicht-linearen Volumenkontraktion von Methanol-H₂O-Gemischen wurde eine polynomische Regression 2. Grades aus den Dichte- und Massenprozentangaben von (Lide 2005) mit Hilfe von Excel errechnet (Abbildung 6).

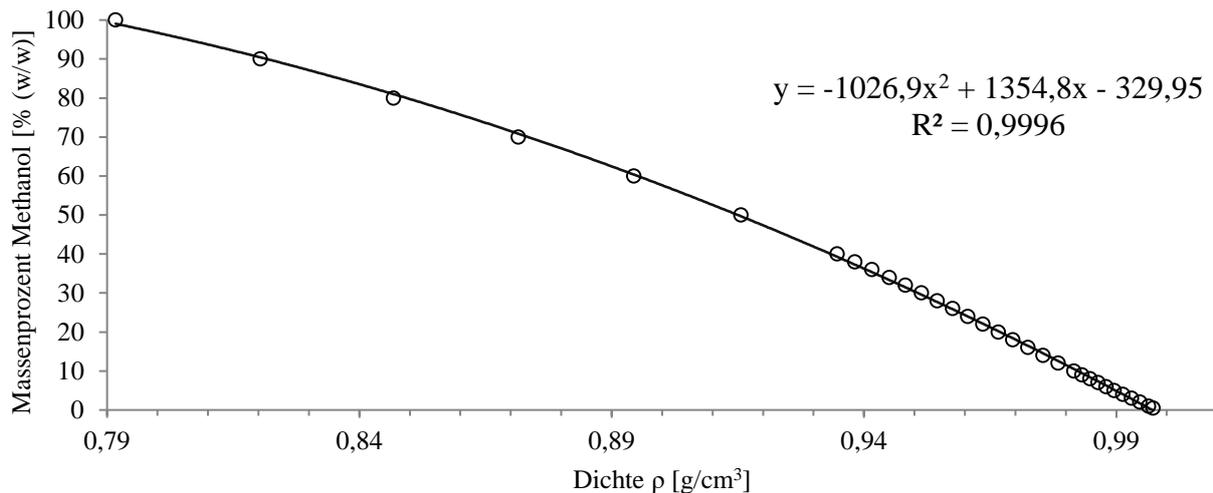


Abbildung 6 Graphischer Zusammenhang zwischen der Dichte und dem massenprozentualen Anteil von MeOH im Gemisch mit H₂O. Die Formel wurde mit Hilfe von Excel aus einer polynomischen Regression 2. Grades generiert.

Das Bestimmtheitsmaß ($R^2=0,9996$) war akzeptabel und die Formel (1) wurde zur mathematischen Bestimmung des Anteils von MeOH im Destillat verwendet. Die Dichte des Destillats wurde durch Auswiegen von 1 l in einem Messzylinder an einer Oberschalenwaage bestimmt.

$$\text{Massen\% MeOH (Destillat)} = -1026,9 \times \rho(\text{Destillat})^2 + 1354,8 \times \rho(\text{Destillat}) - 329,95 \quad (1)$$

Aus dem massenprozentualen Anteil von MeOH des Destillats ergab sich durch (2) die Masse an MeOH im Destillat.

$$m(\text{MeOH im Destillat}) = \frac{\text{Massen\% MeOH (Destillat)}}{100} \times m(\text{Destillat}) \quad (2)$$

Da der massenprozentuale Anteil an MeOH im Destillat entweder höher oder geringer als die geforderten 70 % sein konnte, wurde das Gewicht an aufzufüllendem H₂O oder MeOH nach (3) bzw. (4) berechnet.

Wenn $\text{Massen\% MeOH (Destillat)} > 70 \%$

$$m(\text{H}_2\text{O fehlt}) = \frac{m(\text{MeOH im Destillat})}{0,7} - m(\text{Destillat}) \quad (3)$$

Wenn $\text{Massen\% MeOH (Destillat)} < 70 \%$

$$m(\text{MeOH fehlt}) = \frac{m(\text{Destillat}) - m(\text{MeOH im Destillat})}{0,3} - m(\text{Destillat}) \quad (4)$$

2.1.6 Flüssig-Flüssig Extraktion

Um den Rohextrakt grob vorzufractionieren, kam eine Flüssig-Flüssig Extraktion zum Einsatz. Nach mehreren Vorversuchen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln haben sich die Fließmittel DCM, EtOAc und *n*-BuOH als am Besten geeignet in Bezug auf Phasentrennung und Verteilung der im Rohextrakt enthaltenen Substanzen erwiesen. Letztendlich wurde folgendes Protokoll abgearbeitet:

1. Suspendieren von 20 – 30 g Rohextrakt in 100 ml H₂O und 100 ml DCM
2. Überführen der Suspension in einen Scheidetrichter
3. Auffüllen auf 500 ml H₂O und 500 ml DCM
4. Dreimaliges Ausschütteln der wässrigen Phase mit je 500 ml DCM, dann je 500 ml EtOAc und je 500 ml *n*-BuOH

Der unlösliche Extrakt, die wässrige und die organischen Phasen wurden gesammelt, zur Trockene am Rotationsverdampfer eingengt und anschließend gefriergetrocknet. Insgesamt wurden auf diese Weise 204,4 g Rohextrakt aufgearbeitet (Tabelle 2-5). Die Auswaagen der einzelnen Fraktionen sind in Tabelle 2-6 dargestellt.

Tabelle 2-5 Einwaagen der einzelnen Extraktionsvorgänge durch Flüssig-Flüssig Extraktion.

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Einwaage [g]	20,8	20,4	20,1	21,5	20,7	23,2	20,6	28,4	28,8
Summe [g]	204,4								

Tabelle 2-6 Auswaagen der Flüssig-Flüssig Extraktion des Rohextraktes.

#	net [g]	Ausbeute
DCM	16,7	8,2 %
EtOAc	19,2	9,4 %
<i>n</i> -BuOH	28,5	14,0 %
H ₂ O	123,4	60,4 %
Unlöslicher Rest	6,3	3,1 %

2.1.7 Aufarbeitung des DCM-Extrakts

Um Verbindungen aus dem DCM-Extrakt isolieren zu können, wurden zunächst Chlorophylle sowie Wachse abgetrennt und grob an einer Kieselgelsäule vorfraktioniert. Die Isolierung von Einzelsubstanzen erfolgte schließlich mittels präparativer RP-18-HPLC. Eine genaue Beschreibung der einzelnen Schritte ist den folgenden Kapiteln zu entnehmen.

2.1.7.1 Festphasenextraktion an Diaion® HP-20

Zur Abtrennung von Chlorophyllen und Wachsen aus dem DCM-Extrakt wurde eine Festphasenextraktion an Diaion® HP-20 Material (250-850 µm, SUPELCO) durchgeführt. 16,7 g des DCM-Extraktes wurden in DCM gelöst, mit 20 g Diaion-Material in einem Rundkolben vermischt und an einem Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Außerdem wurde eine Glassäule (Länge: 70 cm, Durchmesser: 6 cm) mit 180 g zuvor in MeOH 90 % (V/V) gequollenem Diaion-Material befüllt und anschließend mit dem Extrakt-Diaion-Gemisch beladen. Die Elution erfolgte zunächst mit MeOH 90 % bis das Eluat nur noch schwach gelblich gefärbt war. Nach 1000 ml wurde eine Farbänderung des Eluats wahrgenommen, weshalb die MeOH 90 % Fraktion in zwei Unterfraktionen (D1 und D2) aufgeteilt wurde. Anschließend erfolgte die Elution mit MeOH, DCM und *n*-Hexan ebenfalls „erschöpfend“. Die Auswaagen und Fließmittelvolumina sind in Tabelle 2-7 zusammengefasst. D1 und D2 wurden nach DC-Kontrolle für weitere chromatographische Schritte vereinigt und in D1+2 umbenannt.

Tabelle 2-7 Auswaagen der Festphasenextraktion des DCM-Extraktes.

#	Lösungsmittel	V [ml]	net [g]	Ausbeute
D1	MeOH 90 %	1000	8,4	50 %
D2	MeOH 90 %	17000	3,3	20 %
D3	MeOH	6000	2,8	17 %
D4	DCM	3000	1,7	10 %
	<i>n</i> -Hexan	1000		

2.1.7.2 Fraktionierung von D1+2 mittels Kieselgel Säulenchromatographie

Durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel erfolgte eine weitere Auftrennung von D1+2. Dazu wurde eine Glassäule (Länge: 87 cm, Durchmesser: 4 cm) mit 500 g Kieselgel (Geduran® 60, 63-200 µm, Merck) gepackt und mit Hexan äquilibriert. 11,69 g D1+2 wurde in ca. 200 ml *n*-Hexan gelöst (unlösliche Bestandteile wurden abzentrifugiert) und auf das Säulenbett aufgetragen. Danach wurde mit einem Stufengradienten eluiert und die Fraktionsgläser per Hand gewechselt. Die Auswaage der unlöslichen Bestandteile ergab 7,44 g, woraus sich eine Nettobeladung von 4,25 g berechnete.

Probe: D1+2 (4,25 g)

Fluss: ca. 10 ml/min

Sammlung: ca. 20 ml/Vial

Tabelle 2-8 Stufengradient der Kieselgelsäule.

V [ml]	A [Hexan]	B [EtOAc]	C [MeOH]
2000	80 %	20 %	-
2000	60 %	40 %	-
1000	40 %	60 %	-
1000	20 %	80 %	-
1000	0 %	100 %	-
2000	-	-	100 %

Tabelle 2-9 Auswaagen der Kieselgelsäule .

#	V [ml]	net [mg]	Ausbeute
D1+2K1	0-1100	25,2	0,6 %
D1+2K2	1100-1570	12,3	0,3 %
D1+2K3	1570-2710	125,3	2,9 %
D1+2K4	2710-2835	6,5	0,2 %
D1+2K5	2835-3105	22,8	0,5 %
D1+2K6	3105-3455	97,4	2,3 %
D1+2K7	3455-4465	316,4	7,4 %
D1+2K8	4465-4805	63,0	1,5 %
D1+2K9	4805-5520	195,1	4,6 %
D1+2K10	5520-6555	226,9	5,3 %
D1+2K11	6555-7770	99,7	2,3 %
D1+2K12	7770-8910	1592,9	37,5 %
D1+2K13	8910-9000	11,1	0,3 %

2.1.7.3 Methodenentwicklung für die präparative HPLC

Die Methodenentwicklung für die präparative HPLC erfolgte an der analytischen HPLC (Tabelle 2-1). Dazu wurde die jeweilige Probe in einer Konzentration von ca. 1 mg/ml in MeOH gelöst und durch einen Spritzenvorsatzfilter in HPLC-Vials filtriert. Die Methodenentwicklung erfolgte an unterschiedlichen Säulen (Tabelle 2-10) mit unterschiedlichen Fließmitteln, um eine optimale Trennung der einzelnen Substanzen zu erhalten. Nach finaler Optimierung des Gradienten wurde die Methode auf die präparative HPLC übertragen und der Fluss an den größeren Säulendurchmesser angepasst.

Tabelle 2-10 Liste der analytischen HPLC Säulen.

#	Bezeichnung	Partikelgröße	Maße [mm × mm]	Hersteller
A1	Kinetex® Biphenyl, 100 Å	5 µm	250 × 4,6	Phenomenex Inc., Torrance, Kalifornien, USA
A2	Purospher® STAR RP- 18e (Hibar®RT-250-4)	5 µm	250 × 4,0	Merck, Darmstadt, Deutschland
A3	Purospher® STAR RP-8e (Hibar® 250-4)	5 µm	250 × 4,0	Merck, Darmstadt, Deutschland
A4	Uptisphere DIOL	6 µm	250 × 4,6	Interchim, Montluçon Cedex, Frankreich
A5	Eurocel 01	5 µm	250 × 4,6	KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH, Berlin, Deutschland

2.1.7.4 Isolierung von Einzelsubstanzen aus dem DCM-Extrakt mittels präparativer HPLC

Die Isolierung der Substanzen aus dem DCM-Extrakt wurde mit der präparativen 1260 Infinity HPLC-DAD von Agilent (Tabelle 2-1) durchgeführt. Dazu wurde die zu chromatographierende Kieselgelfraktion in einem minimalen Volumen - mindestens aber 1 ml – Lösungsmittel (Startbedingungen) gelöst und durch einen 0,2 µm Spritzenvorsatzfilter filtriert. Die für die einzelnen HPLC-Läufe injizierten Volumina waren je Probe unterschiedlich, da zunächst ca. 50 µl injiziert wurden, um zu überprüfen, ob die zuvor an der analytischen HPLC optimierten Methoden auf die präparativen Säulen übertragbar waren. Anschließend wurde das injizierte Volumen kontinuierlich gesteigert, bis das maximale Volumen erreicht war, bei dem die Trennung der Substanzen noch bewerkstelligt werden konnte. Die Sammlung der einzelnen Peaks erfolgte manuell. Die verwendeten Säulen sind in Tabelle 2-11 zusammengefasst.

Tabelle 2-11 Liste der präparativen HPLC Säulen.

#	Bezeichnung	Partikelgröße	Maße [mm × mm]	Hersteller
P1	Kinetex® Biphenyl, 100 Å	5 µm	250 × 21,2	Phenomenex Inc., Torrance, Kalifornien, USA
P2	Uptisphere DIOL	6 µm	250 × 21,2	Interchim, Montluçon Cedex, Frankreich
P3	XDB-C18 PrepHT	5 µm	250 × 21,2	Agilent Technologies, Santa Clara, USA
P4	XDB-C18 PrepHT	5 µm	250 × 9,4	Agilent Technologies, Santa Clara, USA

2.1.7.4.1 Fraktionierung von D1+2K2 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: D1+2K2 (12,0 mg)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Tabelle 2-12 Gradient zur Trennung der Fraktion D1+2K2.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	50	50
2	50	50
20	0	100
25	0	100
26	50	50
30	50	50

Tabelle 2-13 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion D1+2K2.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
D1+2K2H1	10,3	0,4	0,6 %
D1+2K2H2	11,0	0,2	0,3 %
D1+2K2H3	11,8	0,1	0,2 %
D1+2K2H4 (23)	12,5	0,6	0,9 %
D1+2K2H5 (24, 25)	14,3	0,4	0,7 %
D1+2K2H6	17,0	0,3	0,4 %
D1+2K2H7	17,7	0,1	0,1 %
D1+2K2H8	Rest	2,2	3,5 %

2.1.7.4.2 Fraktionierung von D1+2K3 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: D1+2K3 (118,3 mg)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Tabelle 2-14 Gradient zur Trennung der Fraktion D1+2K3.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	45	55
2	45	55
21	0	100
26	0	100
27	45	55
30	45	55

Tabelle 2-15 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion D1+2K3.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
D1+2K3H1	5,3	0,8	0,6 %
D1+2K3H2	6,4	0,5	0,4 %
D1+2K3H3 (26)	10,5	0,9	0,8 %
D1+2K3H4	11,4	0,8	0,7 %
D1+2K3H5 (84)	11,8	0,5	0,4 %
D1+2K3H6 (24, 25)	13,3	2,8	2,3 %
D1+2K3H7	14,3	0,7	0,5 %
D1+2K3H8 (83)	14,7	4,6	3,9 %
D1+2K3H9	16,2	1,2	1,0 %
D1+2K3H10 (85)	19,9	1,1	1,0 %
D1+2K3H11	22,4	1,5	1,3 %
D1+2K3H12	Rest	28,5	24,1 %

2.1.7.4.3 Fraktionierung von D1+2K6 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: D1+2K6 (48,1 mg)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Tabelle 2-16 Gradient zur Trennung der Fraktion D1+2K6.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	60	40
2	60	40
18	29	71
19	0	100
26	0	100
27	60	40

Tabelle 2-17 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion D1+2K6.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
D1+2K6H1 (1)	8,2	1,6	3,3 %
D1+2K6H2	9,5	0,4	0,8 %
D1+2K6H3	10,2	0,1	0,2 %
D1+2K6H4	11,3	0,2	0,5 %
D1+2K6H5 (27)	13,5	0,4	0,4 %
D1+2K6H6 (28)	14,8	2,0	4,1 %
D1+2K6H7	16,4	4,5	9,4 %
D1+2K6H8	Rest	41,7	86,5 %

2.1.7.4.4 Fraktionierung von D1+2K7 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: D1+2K7 (291,0 mg)

Säule: P3 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21,0 ml/min

Tabelle 2-18 Gradient zur Trennung der Fraktion D1+2K7.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	70	30
2	70	30
20	20	80
21	0	100
26	0	100
27	70	30
30	70	30

Tabelle 2-19 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion D1+2K7.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
D1+2K7H1 (81, 82)	5,2	0,5	0,2 %
D1+2K7H2 (6a/6b)	6,6	1,2	0,4 %
D1+2K7H3 (7a/7b)	7,9	1,3	0,5 %
D1+2K7H4 (1)	10,8	1,4	0,5 %
D1+2K7H5 (2)	11,9	2,9	1,0 %
D1+2K7H6 (29)	13,0	1,1	0,4 %
D1+2K7H7 (30)	13,7	0,8	0,3 %
D1+2K7H8 (35a/35b)	14,3	1,0	0,3 %
D1+2K7H9	15,2	1,9	0,6 %
D1+2K7H10	16,1	1,6	0,6 %
D1+2K7H11	17,4	1,3	0,5 %
D1+2K7H12 (86)	20,0	4,8	1,7 %
D1+2K7H13 (86)	20,5	3,9	1,3 %
D1+2K7H14	24,3	45,6	15,7 %
D1+2K7H15 (110)	26,7	35,0	12,0 %
D1+2K7H16	Rest	100,0	34,4 %

2.1.7.4.5 Fraktionierung von D1+2K8 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: D1+2K8 (61,3 mg)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Tabelle 2-20 Gradient zur Trennung der Fraktion D1+2K8.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	30	70
2	30	70
15	0	100
20	0	100
21	30	70
25	30	70

Tabelle 2-21 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion D1+2K8.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
D1+2K8H1 (86)	7,0	0,4	0,7 %
D1+2K8H2 (111)	13,3	1,3	2,2 %
D1+2K8H3 (110)	15,7	0,2	0,4 %
D1+2K8H4	Rest	24,6	40,1 %

2.1.7.4.6 Fraktionierung von D1+2K9 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: D1+2K9 (190,5 mg)

Säule: P3 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21,0 ml/min

Tabelle 2-22 Gradient zur Trennung der Fraktion D1+2K9.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	90	10
2	90	10
18	54,4	45,6
19	0	100
24	0	100
25	90	10
28	90	10

Tabelle 2-23 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion D1+2K9.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
D1+2K9H1 (8a/8b)	11,3	1,6	0,8 %
D1+2K9H2 (9a/9b)	13,6	16,3	8,6 %
D1+2K9H3 (86)	22,8	2,4	1,3 %
D1+2K9H4	Rest	146,4	76,8 %

2.1.7.4.7 Fraktionierung von D1+2K10 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: D1+2K10 (218,3 mg)

Säule: P3 (XDB-C18 PrepHT, 5 μ m, 250 \times 21,2 mm)

Fluss: 21,0 ml/min

Tabelle 2-24 Gradient zur Trennung der Fraktion D1+2K10.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	85	15
2	85	15
20	60	40
21	0	100
26	0	100
27	85	15
30	85	15

Tabelle 2-25 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion D1+2K10.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
D1+2K10H1 (10a/10b)	8,6	5,2	2,4 %
D1+2K10H2 (8a/8b, 11a/11b)	10,2	4,5	2,1 %
D1+2K10H3 (9a/9b, 87)	12,8	6,6	3,0 %
D1+2K10H4	17,3	0,8	0,4 %
D1+2K10H5	Rest	164,7	75,5 %

2.1.7.4.8 Fraktionierung von D1+2K11 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: D1+2K11 (68,2 mg)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 μ m, 250 \times 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Tabelle 2-26 Gradient zur Trennung der Fraktion D1+2K11.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	85	15
2	85	15
20	75	25
21	0	100
26	85	100
27	85	15
30		15

Tabelle 2-27 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion D1+2K11.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
D1+2K11H1 (10a/10b)	8,3	1,2	1,8 %
D1+2K11H2 (89)	9,5	0,6	0,8 %
D1+2K11H3 (11a/11b)	10,2	0,7	1,0 %
D1+2K11H4	12,3	0,3	0,4 %
D1+2K11H5	14,9	0,8	1,2 %
D1+2K11H6	16,7	0,7	1,0 %
D1+2K11H7	Rest	14,3	21,0 %

2.1.8 Aufarbeitung des EtOAc-Extraktes

Zur Isolierung von Einzelsubstanzen aus dem EtOAc-Extrakt wurde zunächst mittels GPC an einer Sephadex LH-20 Säule grob vorfraktioniert. Die daraus entstandenen Fraktionen wurden mit Hilfe von MPLC an verschiedenen stationären Phasen (RP-18, CHP20P) sowie CPC weiter aufgearbeitet. Die Isolierung erfolgte schließlich an der präparativen HPLC. Eine genaue Beschreibung der einzelnen Schritte ist den folgenden Kapiteln zu entnehmen.

2.1.8.1 Fraktionierung des EtOAc-Extraktes mittels Sephadex LH-20 Säulenchromatographie

Um den EtOAc-Extrakt grob vorzufractionieren, wurde eine GPC an Sephadex LH-20 durchgeführt. Dazu wurde eine Glassäule (Länge: 95 cm, Durchmesser: 5 cm) mit 255 g Sephadex LH-20 (18-111 μm , Sigma Aldrich) gepackt und mit EtOH 70 % (V/V) äquilibriert. 19,17 g EtOAc-Extrakt wurde in ca. 100 ml EtOH 70 % gelöst und auf das Säulenbett aufgetragen. Anschließend wurde mit EtOH 70 % isokratisch eluiert. Nachdem das Eluat nur noch eine schwach gelbliche Färbung aufwies, wurde auf Aceton 70 % (V/V) gewechselt und solange chromatographiert, bis das Eluat keine Färbung mehr zeigte. Die Fraktionen wurden mit einem Fraktionssammler aufgefangen.

Probe: EtOAc (19,17 g)

Mobile Phase: 5362 ml EtOH 70 % (V/V), dann 2790 ml Aceton 70 % (V/V)

Fluss: ca. 0,9-4,5 ml/min

Sammlung: 12 ml/Vial

Tabelle 2-28 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus dem EtOAc-Extrakt nach Säulenchromatographie an Sephadex LH-20.

#	V [ml]	net [mg]	Ausbeute
S1	0-592	626,6	3,3 %
S2	592-674	885,1	4,6 %
S3	674-824	1667,1	8,7 %
S4	824-904	764,9	4,0 %
S5	904-1392	12948,6	67,5 %
S6	1392-1932	1132,5	5,9 %
S7	1932-2312	336,2	1,8 %
S8	2312-2772	285,2	1,5 %
S9	2772-3352	175,4	0,9 %
S10	3352-4662	222,0	1,2 %
S11	4662-5452	52,4	0,3 %
S12	5452-6152	161,9	0,8 %
S13	6152-8152	26,9	0,1 %

2.1.8.2 Fraktionierung von S3 mittels RP-18 MPLC

Um die Fraktion S3 weiter aufzuarbeiten, wurde eine RP-18 MPLC an einer Flash Chromatographie Anlage (Spot Flash Liquid Chromatography, Armen Instrument) durchgeführt. Dazu wurden zwei Kartuschen vom Typ SuperVarioFlash[®] (D26, Ø 26 mm, Merck) verwendet und aufeinander geschraubt. Die untere Säule wurde mit 40 g, die obere Säule mit 23,5 g RP-18 Material (LiChroprep[®] RP-18, 25-40 µm, Merck) gefüllt und auf die am Start herrschende Fließmittelzusammensetzung äquilibriert. Währenddessen wurde die Probe S3 in MeOH gelöst, davon die Hälfte mit ca. 5 g RP-18 Material in einem Rundkolben vermischt und an einem Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Danach wurde das mit der Probe aufgezugene RP-18 Material trocken auf die äquilibrierte Säule aufgetragen und chromatographiert. Nach dem ersten Lauf wurde die andere Hälfte der Probe in gleicher Weise auf die Säule gegeben und chromatographiert (Tabelle 2-29). Nach jedem Lauf wurde mit 400 ml MeOH gespült.

Probe: S3 (1599,4 mg)

Mobile Phase: A: H₂O; B: MeOH

Fluss: 30 ml/min

Sammlung: 10 ml/Vial

Tabelle 2-29 Einwaagen der einzelnen RP-18 MPLC Läufe der Fraktion S3.

Lauf	1	2
Einwaage [mg]	799,7	799,7
Summe [mg]	1599,4	

Tabelle 2-30 Gradient zur Trennung der Fraktion S3.

Zeit [min]	A [%]	B [%]
0	85	15
7	60	40
24	60	40
29	50	50
34	50	50
37	0	100
52	0	100

Tabelle 2-31 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus S3 nach RP-18-MPLC.

#	V [ml]		net [mg]	Ausbeute
	Lauf 1	Lauf 2		
S3F1	0-80	0-110	160,8	10,1 %
S3F2	80-230	110-210	47,2	2,9 %
S3F3	230-330	210-330	299,6	18,7 %
S3F4	330-870	330-760	463,7	29,0 %
S3F5	870-1040	760-960	202,6	12,7 %
S3F6	1040-1120	960-1100	64,0	4,0 %
S3F7	1120-1140	1100-1130	38,3	2,4 %
S3F8	1140-1160	1130-1150	49,9	3,1 %
S3F9	1160-1170	1150-1170	18,7	1,2 %
S3F10	1170-1190	1170-1190	39,1	2,4 %
S3F11	1190-1200	1190-1200	10,4	0,7 %
S3F12	1200-1940	1200-1940	41,8	2,6 %

2.1.8.3 GPC mit MCI-Gel® CHP20P

Zur weiteren Aufarbeitung der neu generierten Fraktionen aus der Säulenchromatographie mit Sephadex LH-20 wurde eine Flash Chromatographie Anlage mit einem Entgaser (Spot Flash Liquid Chromatography, Armen Instrument) verwendet. Eine MPLC Glassäule (Länge: 60 cm,

Durchmesser: 2,5 cm, BESTA-Technik für Chromatographie GmbH) wurde mit 55 g MCI-Gel[®] CHP20P (75–150 µm, Mitsubishi Chemical Europe GmbH) beladen und auf Startbedingungen äquilibriert. Die Probenauftragung erfolgte flüssig, dabei wurden die Proben in den minimal nötigen Volumina an Lösungsmittel (Startbedingungen) gelöst und mit einer HPLC Spritze auf die Säule aufgetragen. Da die Flash Anlage nur mit einem binären Pumpensystem ausgestattet war, wurden bei den Methoden mit mehr als zwei mobilen Phasen, die Lösungsmittelflaschen zu den jeweiligen Zeitpunkten getauscht. Da einige Proben noch Chlorophyll enthielten, musste nach Beendigung der Methode mit IPA gespült werden.

2.1.8.3.1 Fraktionierung von S1 mittels MCI-Gel[®] CHP20P

Probe: S1 (618,8 mg)

Mobile Phase: A: MeOH 20 % (V/V); B: MeOH 80 % (V/V); C: MeOH; D: IPA

Fluss: 6 ml/min

Sammlung: 17 ml/Vial

Tabelle 2-32 Gradient zur Trennung der Fraktion S1.

Zeit [min]	A [%]	B [%]	C [%]	D [%]
0	100	0	0	0
10	100	0	0	0
510	0	100	0	0
520	0	100	0	0
610	0	0	100	0
735	0	0	100	0
735	0	0	0	100
885	0	0	0	100

Tabelle 2-33 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus S1 nach GPC an CHP20P.

#	V [ml]	net [mg]	Ausbeute
S1M1	0-108	38,4	6,2 %
S1M2	108-180	5,2	0,8 %
S1M3	180-264	16,9	2,7 %
S1M4	264-360	23,3	3,8 %
S1M5	360-444	17,3	2,8 %
S1M6	444-504	16,1	2,6 %
S1M7	504-546	9,9	1,6 %
S1M8	546-648	36,7	5,9 %
S1M9	648-732	27,3	4,4 %
S1M10	732-804	24,3	3,9 %
S1M11	804-870	21,3	3,4 %
S1M12	870-912	19,8	3,2 %
S1M13	912-966	23,5	3,8 %
S1M14	966-1044	53,9	8,7 %
S1M15	1044-1092	34,5	5,6 %
S1M16	1092-1188	51,3	8,3 %
S1M17	1188-1266	31,7	5,1 %
S1M18	1266-1380	82,6	13,4 %
S1M19	1380-1398	6,2	1,0 %
S1M20	1398-1476	14,4	2,3 %
S1M21	1476-1542	7,2	1,2 %
S1M22	1542-2442	30,4	4,9 %

2.1.8.3.2 Fraktionierung von S2 mittels MCI-Gel® CHP20P

Probe: S2 (883,7 mg)

Mobile Phase: A: MeOH 20 % (V/V); B: MeOH 80 % (V/V); C: MeOH

Fluss: 6 ml/min

Sammlung: 17 ml/Vial

Tabelle 2-34 Gradient zur Trennung der Fraktion S2.

Zeit [min]	A [%]	B [%]	C [%]
0	100	0	0
10	100	0	0
510	0	100	0
520	0	100	0
610	0	0	100
735	0	0	100

Tabelle 2-35 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus S2 nach GPC an CHP20P.

#	V [ml]	net [mg]	Ausbeute
S2M1	0-204	69,0	7,8 %
S2M2	204-510	17,3	2,0 %
S2M3	510-612	5,3	0,6 %
S2M4	612-901	17,3	2,0 %
S2M5	901-1190	26,6	3,0 %
S2M6	1190-1581	27,9	3,2 %
S2M7	1581-1887	69,5	7,9 %
S2M8	1887-2074	76,6	8,7 %
S2M9	2074-2227	72,1	8,2 %
S2M10	2227-2397	54,9	6,2 %
S2M11	2397-2601	104,9	11,9 %
S2M12	2601-2975	136,7	15,5 %
S2M13	2975-3060	35,9	4,1 %
S2M14	3060-3213	42,8	4,8 %
S2M15	3213-3400	26,4	3,0 %
S2M16	3400-3536	18,4	2,1 %
S2M17	3536-3859	16,3	1,8 %
S2M18	3859-3944	3,3	0,4 %
S2M19	3944-4403	5,5	0,6 %

2.1.8.3.3 Fraktionierung von S3F3 mittels MCI-Gel® CHP20P

Probe: S3F3 (299,6 mg)

Mobile Phase: A: MeOH 20 % (V/V); B: MeOH 80 % (V/V); C: IPA

Fluss: 10 ml/min

Sammlung: 20 ml/Vial

Tabelle 2-36 Gradient zur Trennung der Fraktion S3F3.

Zeit [min]	A [%]	B [%]	C [%]
0	100	0	0
10	100	0	0
346	0	100	0
346	0	0	100
390	0	0	100

Tabelle 2-37 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus S3F3 nach GPC an CHP20P.

#	V [ml]	net [mg]	Ausbeute
S3F3M1	0-460	4,3	1,4 %
S3F3M2	460-740	4,1	1,4 %
S3F3M3	740-880	5,6	1,9 %
S3F3M4	880-1240	105,9	35,4 %
S3F3M5	1240-1400	58,7	19,6 %
S3F3M6	1400-1680	44,2	14,7 %
S3F3M7	1680-2640	66,9	22,3 %
S3F3M8	2640-3440	5,5	1,8 %
S3F3M9	3440-3900	1,2	0,4 %

2.1.8.3.4 Fraktionierung von S3F4 mittels MCI-Gel® CHP20P

Probe: S3F4 (463,7 mg)

Mobile Phase: A: MeOH 20 % (V/V); B: MeOH 80 % (V/V); C: MeOH

Fluss: 6 ml/min

Sammlung: 17 ml/Vial

Tabelle 2-38 Gradient zur Trennung der Fraktion S3F4.

Zeit [min]	A [%]	B [%]	C [%]
0	100	0	0
10	100	0	0
510	0	100	0
510	0	0	100
780	0	0	100

Tabelle 2-39 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus S3F4 nach GPC an CHP20P.

#	V [ml]	net [mg]	Ausbeute
S3F4M1	0-17	0,2	0,0 %
S3F4M2	17-1309	12,5	2,7 %
S3F4M3	1309-1632	16,8	3,6 %
S3F4M4	1632-1802	48,6	10,5 %
S3F4M5	1802-2108	159,3	34,3 %
S3F4M6	2108-2329	78,9	17,0 %
S3F4M7	2329-2618	77,2	16,6 %
S3F4M8	2618-3009	24,6	5,3 %
S3F4M9	3009-3264	17,9	3,9 %
S3F4M10	3264-4680	15,1	3,3 %

2.1.8.3.5 Fraktionierung von S3F5 mittels MCI-Gel® CHP20P

Probe: S3F5 (194,8 mg)

Mobile Phase: A: MeOH 20 % (V/V); B: MeOH 80 % (V/V)

Fluss: ca. 10 ml/min

Sammlung: 20 ml/Vial

Tabelle 2-40 Gradient zur Trennung der Fraktion S3F5.

Zeit [min]	A [%]	B [%]
0	100	0
10	100	0
346	0	100

Tabelle 2-41 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus S3F5 nach GPC an CHP20P.

#	V [ml]	net [mg]	Ausbeute
S3F5M1	0-380	3,1	1,6 %
S3F5M2	380-800	2,5	1,3 %
S3F5M3	800-1440	3,5	1,8 %
S3F5M4	1440-2120	5,1	2,6 %
S3F5M5	2120-2460	10,7	5,5 %
S3F5M6	2460-2920	87,2	44,8 %
S3F5M7	2920-3140	41,4	21,2 %
S3F5M8	3140-3360	15,9	8,2 %
S3F5M9	3360-3460	6,4	3,3 %

2.1.8.3.6 Fraktionierung von S5 mittels MCI-Gel® CHP20P

Probe: S5 (6,94 g)

Mobile Phase: A: MeOH 20 % (V/V); B: MeOH 80 % (V/V); C: IPA; D: DCM

Fluss: 6 ml/min

Sammlung: 17 ml/Vial

Da die optimale Beladungsmenge der Säule bei ca. 1 g lag, wurden mehrere Läufe durchgeführt (Tabelle 2-42).

Tabelle 2-42 Einwaagen der einzelnen MPLC Läufe der Fraktion S5.

Lauf	1	2	3	4	5	6
Einwaage [g]	1,00	1,10	1,15	1,18	1,20	1,31
Summe [g]	6,94					

Tabelle 2-43 Gradient zur Trennung der Fraktion S5.

Zeit [min]	A [%]	B [%]	C [%]	D [%]
0	100	0	0	0
10	100	0	0	0
510	0	100	0	0
540	0	100	0	0
615	0	0	100	0
615	0	0	0	100
765	0	0	0	100

Tabelle 2-44 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus S2 nach GPC an CHP20P.

#	V [ml]						net [mg]	Ausbeute
	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 3	Lauf 4	Lauf 5	Lauf 6		
S5M1	0-391	0-391	0-442	0-391	0-374	0-425	39,1	0,6 %
S5M2	391-663	391-867	442-867	391-833	374-833	425-765	71,5	1,0 %
S5M3	663-765	867-1003	867-969	833-1105	833-901	765-884	21,2	0,3 %
S5M4	765-901	1003-1241	969-1241	1105-1292	901-1173	884-1139	51,5	0,7 %
S5M5	901-1190	1241-1496	1241-1496	1292-1547	1173-1377	1139-1377	217,1	3,1 %
S5M6	1190-1462	1496-1751	1496-1649	1547-1751	1377-1496	1377-1513	146,7	2,1 %
S5M7	1462-1802	1751-2074	1649-2057	1751-2074	1496-1904	1513-1938	2120,2	30,6 %
S5M8	1802-2210	2074-2414	2057-2363	2074-2346	1904-2210	1938-2227	1875,9	27,0 %
S5M9	2210-2431	2414-2516	2363-2482	2346-2499	2210-2363	2227-2397	428,0	6,2 %
S5M10	2431-2958	2516-3043	2482-3162	2499-3009	2363-2924	2397-2992	1084,4	15,6 %
S5M11	2958-3060	3043-3145	3162-3264	3009-3094	2924-3060	2992-3077	71,1	1,0 %
S5M12	3060-3264	3145-3264	3264-3264	3094-3264	3060-3247	3077-3264	76,8	1,1 %
S5M13	3264-3689	3264-3689	3264-3689	3264-3689	3247-3689	3264-3689	130,4	1,9 %
S5M14	3689-4589	3689-4589	3689-4589	3689-4589	3689-4589	3689-4589	3,3	0,0 %

2.1.8.4 Fraktionierung von S4 mittels CPC

Die Fraktion S4 wurde mit Hilfe einer CPC (SCPC-250, Armen Instrument) weiter aufgetrennt. Um ein geeignetes Fließmittelsystem zu finden, wurde das HEMWat System verwendet. Dabei mischt man in kleinem Maßstab verschiedene Teile an Hexan, EtOAc, MeOH und H₂O mit einem Aliquot der Fraktion. Die Verteilung der Substanzen in Ober- und Unterphase erfolgt mittels DC Analyse. Die Fließmittelzusammensetzung, die eine möglichst einheitliche Verteilung der

Substanzen in Ober- und Unterphase sowie eine schnelle Entmischung beider Phasen aufweist, wird das Fließmittelsystem der Wahl.

Ober- und Unterphase wurden gegeneinander ausgeschüttelt, um eine gegenseitige Sättigung zu erzielen. Zunächst wurde die Unterphase als stationäre Phase bei ausgeschalteter Rotation auf die Säule aufgezogen, danach der Rotor auf 1400 rpm eingestellt und die mobile Phase aufgezogen. Ober- und Unterphase waren auf der Säule äquilibriert, nachdem keine stationäre Phase mehr von der Säule eluierte. S4 wurde in gleichen Teilen beider Phasen (je ca. 5 ml) gelöst und injiziert. Die CPC lief zunächst im Ascending Mode, wobei die Oberphase als mobile Phase agierte. Nachdem keine Substanzen mehr eluierten, wurde in den Descending Mode geschaltet, wodurch die Unterphase als mobile Phase fungierte.

Probe: S4 (741,0 mg)

Stationäre Phase: MeOH/H₂O (3/7)

Mobile Phase: Hexan/EtOAc (3/7)

Modi: Ascending Mode (1270 ml), anschließend Descending Mode (620 ml);

Spülen mit 1550 ml MeOH

Fluss: 5 ml/min

Sammlung: 10 ml/Vial

Tabelle 2-45 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus S4 nach Auftrennung mittels CPC.

#	V [ml]	net [mg]	Ausbeute
S4C1	0-220	31,4	4,2 %
S4C2	220-430	54,9	7,4 %
S4C3	430-750	153,6	20,7 %
S4C4	750-1270	87,7	11,8 %
S4C5	1270-1280	10,1	1,4 %
S4C6	1280-1320	191,6	25,9 %
S4C7	1320-1420	132,6	17,9 %
S4C8	1420-1570	71,6	9,7 %
S4C9	1570-2430	5,0	0,7 %
S4C10	2430-3430	0,6	0,1 %

2.1.8.5 Isolierung von Einzelsubstanzen aus dem EtOAc-Extrakt mittels präparativer und analytischer HPLC

Die Isolierung der Substanzen aus dem EtOAc-Extrakt erfolgte mit der präparativen 1260 Infinity HPLC-DAD von Agilent oder mit der Varian ProStar HPLC-DAD. Dazu wurde die jeweils zu chromatographierende Fraktion in einem minimalen Volumen - mindestens aber 1 ml – Lösungsmittel (Startbedingungen) gelöst und durch einen 0,2 µm Spritzenvorsatzfilter filtriert. Die für die einzelnen HPLC-Läufe injizierten Volumina waren je Probe unterschiedlich, da zunächst ca. 50 µl injiziert wurden um zu überprüfen, ob die zuvor an der analytischen HPLC optimierten Methoden auf die präparativen Säulen übertragbar waren (vgl. 2.1.7.3, S.22). Anschließend wurde das injizierte Volumen kontinuierlich gesteigert, bis das maximale Volumen erreicht war, bei dem die Trennung der Substanzen noch bewerkstelligt werden konnte. Die verwendeten Säulen sind in Tabelle 2-11 zusammengefasst. In manchen Fällen konnte eine saubere Isolierung von Einzelsubstanzen nur durch eine weitere HPLC Methode mit Wechsel der stationären Phase bewerkstelligt werden. Die Peaks wurden manuell gesammelt. Teilweise war eine optimale Auflösung der in den Fraktionen enthaltenen Peaks nur mit der analytischen HPLC (LaChrom Elite, VWR) zu erreichen, weshalb diese in den Fällen zur Isolierung herangezogen wurde. Da bei den Fraktionen S5M7 und S5M9 das Fließmittelsystem mit TFA angesäuert war, musste vor dem Einrotieren der gesammelten Peaks die Säure durch Flüssig-Flüssig Extraktion aus dem Eluat entfernt werden. Dafür wurde ungefähr die gleiche Menge *n*-BuOH zu dem gesammelten Eluat gegeben und in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt. Dabei ging die Säure in die wässrige Phase (ACN/H₂O) und die isolierten Verbindungen in die organische Phase (*n*-BuOH/ACN) über. Eine genauere Beschreibung ist unter 2.1.8.5.28 (S.61) bzw. 2.1.8.5.29 (S.62) aufgeführt.

2.1.8.5.1 Fraktionierung von S1M4 mittels präparativer BP-HPLC

Probe: S1M4 (22,6 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P1 (Kinetex[®] Biphenyl, 100 Å, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-46 Gradient zur Trennung der Fraktion S1M4.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0	70	30
12	70	30
13	0	100
18	0	100
20	70	30
24	70	30

Tabelle 2-47 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S1M4.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S1M4H1	8,7	2,2	9,5 %
S1M4H2	9,7	1,2	5,4 %
S1M4H3	Rest	15,0	66,3 %

2.1.8.5.2 Fraktionierung von S1M4H1 mittels präparativer BP-HPLC

Probe: S1M4H1 (2,2 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P1 (Kinetex[®] Biphenyl, 100 Å, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-48 Gradient zur Trennung der Fraktion S1M4H1.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0	70	30
15	70	30
17	0	100
23	0	100
24	70	30
26	70	30

Tabelle 2-49 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S1M4H1.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S1M4H1H1 (96, 97)	8,7	1,4	64,7 %
S1M4H1H2	Rest	1,0	46,1 %

2.1.8.5.3 Fraktionierung von S1M4H2 mittels präparativer BP-HPLC

Probe: S1M4H2 (1,2 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P1 (Kinetex[®] Biphenyl, 100 Å, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Gradient: Tabelle 2-48, S.43

Tabelle 2-50 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S1M4H1.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S1M4H2H1 (90)	9,7	0,6	52,0 %
S1M4H2H2	Rest	0,7	60,2 %

2.1.8.5.4 Fraktionierung von S1M8 mittels präparativer BP-HPLC

Probe: S1M8 (36,1 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P1 (Kinetex[®] Biphenyl, 100 Å, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-51 Gradient zur Trennung der Fraktion S1M8.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0	55	45
16	55	45
18	0	100
23	0	100
24	55	45
26	55	45

Tabelle 2-52 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S1M8.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S1M8H1 (91)	10,7	4,6	11,9 %
S1M8H2	13,3	1,9	5,2 %
S1M8H3	Rest	25,7	71,1 %

2.1.8.5.5 Fraktionierung von S2M7 mittels präparativer NP-Diol-HPLC

Probe: S2M7 (66,7 mg)

Gerät: ProStar (Varian)

Säule: P2 (Uptisphere DIOL, 6 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 20 ml/min

Tabelle 2-53 Gradient zur Trennung der Fraktion S2M7.

Zeit [min]	Heptan [%]	IPA/MeOH/H ₂ O (50/25/25) [%]
0	90	10
2	90	10
5	72	28
8	60	40
12	60	40
15	40	60
20	15	85
22	90	10

Tabelle 2-54 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S2M7.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S2M7H1	9,0-9,3	0,9	1,4 %
S2M7H2	9,3-9,7	0,4	0,6 %
S2M7H3	11,7-12,4	16,2	24,3 %
S2M7H4	12,4-12,8	12,3	18,4 %
S2M7H5	13,9-14,4	2,9	4,3 %
S2M7H6	15,4-15,8	1,6	2,4 %
S2M7H7	17,7-18,1	1,2	1,8 %
S2M7H8	18,1-18,7	6,5	9,7 %
S2M7H9	18,7-19,3	1,7	2,5 %
S2M7H10	Rest	17,5	26,2 %

2.1.8.5.6 Fraktionierung von S2M7H3 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: S2M7H3 (16,2 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 μ m, 250 \times 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Tabelle 2-55 Gradient zur Trennung der Fraktion S2M7H3.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0	55	45
11	55	45
13	0	100
18	0	100
20	55	45
24	55	45

Tabelle 2-56 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S2M7H3.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S2M7H3H1 (91, 95)	7,1	3,1	19,2 %
S2M7H3H2 (93)	8,0	1,4	8,8 %
S2M7H3H3 (92, 94)	8,8	8,2	50,9 %

2.1.8.5.7 Fraktionierung von S2M7H4 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: S2M7H4 (12,3 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 μ m, 250 \times 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Gradient: Tabelle 2-55, S.46

Tabelle 2-57 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S2M7H3.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S2M7H4H1	7,0	0,7	5,9 %
S2M7H4H2 (93)	7,8	1,3	10,6 %
S2M7H4H3 (94)	8,4	7,4	60,4 %

2.1.8.5.8 Fraktionierung von S2M8 mittels analytischer RP-8-HPLC

Probe: S2M8 (68,9 mg)

Gerät: LaChrom Elite HPLC (VWR)

Säule: A3 (Purospher® STAR RP-8e, 5 µm, 250 × 4,0 mm)

Fluss: 1 ml/min

Tabelle 2-58 Gradient zur Trennung der Fraktion S2M8.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0,0	60	40
2,0	60	40
16,0	54	46
17,0	40	60
21,0	40	60
21,1	60	40
23,0	60	40

Tabelle 2-59 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S2M7H3.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S2M8H1	7,2	0,7	1,0 %
S2M8H2	8,2	1,3	1,9 %
S2M8H3 (64)	10,2	7,3	10,6 %
S2M8H4 (65)	10,9	10,8	15,7 %
S2M8H5 (66)	11,9	3,7	5,3 %
S2M8H6 (100)	13,8	2,3	3,4 %
S2M8H7 (101)	14,7	2,1	3,0 %
S2M8H8 (102)	18,4	1,6	2,3 %
S2M8H9	20,8	4,4	6,4 %
S2M8H10	Rest	32,8	47,6 %

2.1.8.5.9 Fraktionierung von S2M9 mittels präparativer NP-Diol-HPLC

Probe: S2M9 (49,6 mg)

Gerät: ProStar (Varian)

Säule: P2 (Uptisphere DIOL, 6 μm , 250 \times 21,2 mm)

Fluss: 20 ml/min

Tabelle 2-60 Gradient zur Trennung der Fraktion S2M9.

Zeit [min]	Heptan [%]	IPA/MeOH (50/50) [%]
0	65	35
15	65	35
24	62	38

Tabelle 2-61 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S2M9.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S2M9H1	8,0-8,8	11,1	22,5 %
S2M9H2	10,6-11,2	2,2	4,5 %
S2M9H3	13,2-14,3	6,7	13,4 %
S2M9H4	14,3-15,2	3,4	6,8 %
S2M9H5	15,3-16,2	4,7	9,5 %
S2M9H6	17,9-19,0	1,7	3,5 %
S2M9H7	19,0-20,4	1,9	3,9 %

2.1.8.5.10 Fraktionierung von S2M9H1 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: S2M9H1 (11,1 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 μm , 250 \times 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Tabelle 2-62 Gradient zur Trennung der Fraktion S2M9H1.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0	55	45
15	55	45
18	0	100
22	0	100
24	55	45
28	55	45

Tabelle 2-63 Auswaagen des isolierten Peaks aus Fraktion S2M9H1.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S2M9H1H1 (67)	9,2	4,0	35,8 %

2.1.8.5.11 Fraktionierung von S2M9H2 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: S2M9H2 (2,2 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Tabelle 2-64 Gradient zur Trennung der Fraktion S2M9H2.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0	55	45
20	55	45
23	0	100
28	0	100
30	55	45
33	55	45

Tabelle 2-65 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S2M9H2.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S2M9H2H1	8,4	0,2	10,8 %
S2M9H2H2 (103)	16,2	1,0	45,5 %

2.1.8.5.12 Fraktionierung von S2M9H4 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: S2M9H4 (3,4 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 μ m, 250 \times 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Gradient: Tabelle 2-62, S.49

Tabelle 2-66 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S2M9H4.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S2M9H4H1	8,9	0,5	15,4 %
S2M9H4H2 (102)	12,1	1,3	37,1 %
S2M9H4H3 (102, 104)	17,2	0,5	16,0 %

2.1.8.5.13 Fraktionierung von S2M9H5 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: S2M9H5 (4,7 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 μ m, 250 \times 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Gradient: Tabelle 2-62, S.49

Tabelle 2-67 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S2M9H5.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S2M9H5H1 (105)	9,2	2,5	53,6 %
S2M9H5H2 (106)	12,3	0,5	10,6 %
S2M9H5H3	13,6	0,4	9,1 %

2.1.8.5.14 Fraktionierung von S2M9H6 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: S2M9H6 (1,7 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 μm , 250 \times 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Tabelle 2-68 Gradient zur Trennung der Fraktion S2M9H6.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0	55	45
11	55	45
14	0	100
18	0	100
20	55	45
24	55	45

Tabelle 2-69 Auswaagen des isolierten Peaks aus Fraktion S2M9H6.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S2M9H6H1 (107)	8,6	0,8	44,5 %

2.1.8.5.15 Fraktionierung von S2M9H7 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: S2M9H7 (1,9 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 μm , 250 \times 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Tabelle 2-70 Gradient zur Trennung der Fraktion S2M9H7.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0	65	35
16	65	35
18	0	100
22	0	100
24	65	35
28	65	35

Tabelle 2-71 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S2M9H7.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S2M9H7H1	10,6	1,1	56,5 %
S2M9H7H2	14,3	1,2	59,6 %

2.1.8.5.16 Fraktionierung von S2M9H7H2 mittels analytischer BP-HPLC

Probe: S2M9H7H2 (1,2 mg)

Gerät: LaChrom Elite HPLC (VWR)

Säule: A1 (Kinetex[®] Biphenyl, 100 Å, 5 µm, 250 × 4,6)

Fluss: 1 ml/min

Tabelle 2-72 Gradient zur Trennung der Fraktion S2M9H7H2.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0,0	62	38
40	62	38
41	0	100
46	0	100
47	62	38
49	62	38

Tabelle 2-73 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S2M9H7H2.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S2M9H7H2H1 (73)	31,4	0,5	47,0 %
S2M9H7H2H2 (74)	33,0	1,4	119,1 %

2.1.8.5.17 Fraktionierung von S2M10 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: S2M10 (53,7 mg)

Gerät: ProStar (Varian)

Säule: P3 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 20 ml/min

Tabelle 2-74 Gradient zur Trennung der Fraktion S2M10.

Zeit [min]	MeOH [%]	H ₂ O [%]
0	50	50
2	50	50
10	10	90
12	50	50
15	50	50

Tabelle 2-75 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S2M10.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S2M10H1	2,5-3,8	3,0	5,5 %
S2M10H2	3,8-4,5	2,2	4,1 %
S2M10H3	4,5-5,0	1,6	3,0 %
S2M10H4 (72)	5,3	15,4	28,6 %
S2M10H5	5,8-6,9	7,3	13,7 %
S2M10H6	6,9-7,4	4,3	8,0 %
S2M10H7	Rest	12,2	22,8 %

2.1.8.5.18 Fraktionierung von S3F3M4 mittels präparativer NP-Diol-HPLC

Probe: S3F3M4 (103,7 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P2 (Uptisphere DIOL, 6 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-76 Gradient zur Trennung der Fraktion S3F3M4.

Zeit [min]	Heptan [%]	IPA/MeOH (50/50) [%]
0	75	25
18	66	34
20	0	100
23	0	100
24	75	25
26	75	25

Tabelle 2-77 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S3F3M4.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S3F3M4H1	10,5	1,7	1,6 %
S3F3M4H2 (12)	12,2	7,9	7,6 %
S3F3M4H3 (13)	13,2	61,8	59,6 %
S3F3M4H4	Unlöslicher Rest	1,0	0,9 %
S3F3M4H5	Rest	9,4	9,1 %

2.1.8.5.19 Fraktionierung von S3F3M5 mittels präparativer BP-HPLC

Probe: S3F3M5 (56,8 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P1 (Kinetex[®] Biphenyl, 100 Å, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-78 Gradient zur Trennung der Fraktion S3F3M5.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0	75	25
20	75	25
22	0	100
27	0	100
29	75	25
31	75	25

Tabelle 2-79 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S3F3M5.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S3F3M5H1	9,7-10,7	1,7	3,0 %
S3F3M5H2	11,7-12,8	1,6	2,8 %
S3F3M5H3	12,9-13,9	1,7	3,0 %
S3F3M5H4	18,2-19,9	2,3	4,0 %
S3F3M5H5	Rest	44,8	78,9 %

2.1.8.5.20 Fraktionierung von S3F3M5H5 mittels präparativer BP-HPLC

Probe: S3F3M5H5 (43,7 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P1 (Kinetex® Biphenyl, 100 Å, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-80 Gradient zur Trennung der Fraktion S3F3M5H5.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0	75	25
18	75	25
19	0	100
22	0	100
23	75	25
25	75	25

Tabelle 2-81 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S3F3M5H5.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S3F3M5H5H1	2,5	1,5	3,5 %
S3F3M5H5H2 (88)	2,8	1,5	3,3 %
S3F3M5H5H3 (109)	3,3	0,7	1,6 %
S3F3M5H5H4 (15)	14,9	9,2	21,1 %
S3F3M5H5H5 (14)	16,5	18,4	42,0 %
S3F3M5H5H6	Rest	9,8	22,4 %

2.1.8.5.21 Fraktionierung von S3F4M4 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: S3F4M4 (43,6 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P3 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-82 Gradient zur Trennung der Fraktion S3F4M4.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0	60	40
15	60	40
20	0	100
24	0	100
25	60	40
26	60	40

Tabelle 2-83 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S3F4M4.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S3F4M4H1 (99)	12,1	16,2	37,2 %
S3F4M4H2	Rest	20,8	47,8 %

2.1.8.5.22 Fraktionierung von S3F4M5 mittels präparativer NP-Diol-HPLC

Probe: S3F4M5 (154,5 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P2 (Uptisphere DIOL, 6 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-84 Gradient zur Trennung der Fraktion S3F4M5.

Zeit [min]	Heptan [%]	IPA/MeOH (50/50) [%]
0	70	30
23	70	30
24	0	100
30	0	100
31	70	30
35	70	30

Tabelle 2-85 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S3F4M5.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S3F4M5H1 (67)	8,6	9,4	6,1 %
S3F4M5H2	9,6	1,7	1,1 %
S3F4M5H3	10,2	1,9	1,2 %
S3F4M5H4	12,9	4,7	3,0 %
S3F4M5H5	16,7	40,9	26,5 %
S3F4M5H6 (108)	18,1	20,8	13,5 %
S3F4M5H7	21,7	6,3	4,1 %
S3F4M5H8	22,5	2,4	1,5 %
S3F4M5H9	24,6	5,4	3,5 %
S3F4M5H10	Rest	57,1	37,0 %

2.1.8.5.23 Fraktionierung von S3F5M6 mittels präparativer NP-Diol-HPLC

Probe: S3F5M6 (81,3 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P2 (Uptisphere DIOL, 6 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-86 Gradient zur Trennung der Fraktion S3F5M6.

Zeit [min]	Heptan [%]	IPA/MeOH (50/50) [%]
0	75	25
18	66	34
20	0	100
23	0	100
24	75	25
26	75	25

Tabelle 2-87 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S3F5M6.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S3F5M6H1 (21)	12,4	12,5	15,4 %
S3F5M6H2	14,6	3,87	4,8 %
S3F5M6H3	15,8	20,5	25,2 %
S3F5M6H4	17,0	3,75	4,6 %
S3F5M6H5	Unlöslicher Rest	2,84	3,5 %
S3F5M6H6	Rest	30,2	37,1 %

2.1.8.5.24 Fraktionierung von S4C3 mittels präparativer BP-HPLC

Probe: S4C3 (149,8 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P1 (Kinetex[®] Biphenyl, 100 Å, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-88 Gradient zur Trennung der Fraktion S4C3.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0	50	50
2	50	50
20	42	58
21	0	100
26	0	100
27	50	50
30	50	50

Tabelle 2-89 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S4C3.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S4C3H1 (17)	9,5	4,3	2,9 %
S4C3H2 (18)	12,3	3,2	2,1 %
S4C3H3 (16)	14,1	72,7	48,6 %
S4C3H4 (19)	16,9	10,8	7,2 %
S4C3H5 (20)	18,2	5,3	3,6 %
S4C3HRest	Rest	40,9	27,3 %

2.1.8.5.25 Fraktionierung von S5M2 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: S5M2 (68,2 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 μ m, 250 \times 9,4 mm)

Fluss: 3 ml/min

Tabelle 2-90 Gradient zur Trennung der Fraktion S5M2.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0	90	10
5	90	10
25	60	40
26	0	100
31	0	100
32	90	10
34	90	10

Tabelle 2-91 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S5M2.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S5M2H1	4,5	20,0	29,7 %
S5M2H2	8,2	1,5	2,2 %
S5M2H3	14,0	14,3	21,0 %
S5M2H4 (77)	16,6	6,7	9,9 %
S5M2H5 (70, 75)	17,2	1,6	2,3 %
S5M2H6	18,6	1,1	1,5 %
S5M2H7 (71a/71b)	19,8	3,4	5,0 %
S5M2H8 (71a/71b)	20,8	2,3	3,4 %
S5M2H9	Rest	13,2	19,4 %

2.1.8.5.26 Fraktionierung von S5M4 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: S5M4 (48,7 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 μ m, 250 \times 9,4 mm)

Fluss: 3 ml/min

Tabelle 2-92 Gradient zur Trennung der Fraktion S5M4.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0	90	10
5	90	10
25	60	40
27	60	40
28	0	100
33	0	100
34	90	10
36	90	10

Tabelle 2-93 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S5M4.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S5M4H1 (78)	17,7	5,3	10,8 %
S5M4H2	18,7	0,9	1,9 %
S5M4H3	19,7	1,8	3,7 %
S5M4H4	20,6	1,5	3,0 %
S5M4H5 (76)	21,4	6,3	13,0 %
S5M4H6	22,6	1,4	2,9 %
S5M4H7 (4)	23,4	2,9	5,9 %
S5M4H8	25,0	0,9	2,0 %
S5M4H9 (5)	25,5	4,2	8,5 %
S5M4H10	26,2	0,8	1,7 %
S5M4H11	Rest	19,5	40,1 %

2.1.8.5.27 Fraktionierung von S5M5 mittels präparativer BP-HPLC

Probe: S5M5 (213,4 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P1 (Kinetex[®] Biphenyl, 100 Å, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-94 Gradient zur Trennung der Fraktion S5M5.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	MeOH [%]
0	70	30
13	70	30
15	0	100
20	0	100
22	70	30
24	70	30

Tabelle 2-95 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S5M5.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S5M5H1	6,3	3,3	1,5 %
S5M5H2	7,3	2,5	1,2 %
S5M5H3	8,0	1,5	0,7 %
S5M5H4	8,2	2,8	1,3 %
S5M5H5 (5)	9,1	137,8	64,5 %
S5M5H6	Rest	53,6	25,1 %

2.1.8.5.28 Fraktionierung von S5M7 mittels präparativer BP-HPLC

Probe: S5M7 (281,8 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P1 (Kinetex[®] Biphenyl, 100 Å, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Aufarbeitung: Nach der Vereinigung der gesammelten Peaks wurde das gleiche Volumen *n*-BuOH hinzugegeben, kurz vorsichtig geschüttelt und über Nacht bei 4 °C gelagert. Die wässrige Phase wurde in einem Scheidetrichter abgelassen und die organische Phase ein zweites Mal mit demselben Volumen an H₂O ausgeschüttelt. Nachdem eine Kontrolle mit pH-Papier eine neutrale Färbung aufwies, wurde die organische Phase am Rotationsverdampfer abgezogen.

Tabelle 2-96 Gradient zur Trennung der Fraktion S5M7.

Zeit [min]	0,1 % TFA[%]	ACN 95 % + 0,1 % TFA [%]
0	85	15
2	85	15
25	79,6	20,4
26	0	100
28	0	100
29	85	15
31	85	15

Tabelle 2-97 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S5M7.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S5M7H1 (79)	10,6	2,6	0,9 %
S5M7H2 (80)	11,1	1,9	0,7 %
S5M7H3 (44)	12,8	1,4	0,5 %
S5M7H4	13,2	1,4	0,5 %
S5M7H5 (42)	14,2	1,5	0,5 %
S5M7H6 (39)	14,9	4,6	1,6 %
S5M7H7 (45, 68, 69)	15,7	1,9	0,7 %
S5M7H8 (46)	16.5-17.3	66,7	23,7 %
S5M7H9 (47)	17.3-18.3	25,6	9,1 %
S5M7H10 (40)	19,7	7,6	2,7 %
S5M7H11 (41)	20,6	21,1	7,5 %
S5M7H12 (22)	21,6	2,2	0,8 %
S5M7H13 (48)	22,2	20,5	7,3 %
S5M7H14 (49)	23,7	11,1	3,9 %

2.1.8.5.29 Fraktionierung von S5M9 mittels präparativer BP-HPLC

Probe: S5M9 (419,0 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P1 (Kinetex[®] Biphenyl, 100 Å, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Aufarbeitung: Nach der Vereinigung der gesammelten Peaks wurde das gleiche Volumen H₂O hinzugegeben und bis zum Ausgangsvolumen am Rotationsverdampfer eingengt. Die Lösung wurde mit demselben Volumen *n*-BuOH gemischt und vorsichtig in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt. Nach dem Ablassen der wässrigen Phase wurde die organische Phase mit ca. einem Drittel ihres Volumens an gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nachdem eine Kontrolle mit pH-Papier eine neutrale Färbung aufwies, wurde die organische Phase am Rotationsverdampfer abgezogen.

Tabelle 2-98 Gradient zur Trennung der Fraktion S5M9.

Zeit [min]	0,1 % TFA[%]	ACN 95 % + 0,1 % TFA [%]
0	75	25
2	75	25
12	73,5	26,5
13	0	100
18	0	100
19	75	25
22	75	25

Tabelle 2-99 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion S5M9.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S5M9H1 (50, 54)	6,1	73,0	16,0 %
S5M9H2 (49)	6,5	6,6	1,4 %
S5M9H3	7,0	3,8	0,8 %
S5M9H4 (51)	7,5	27,1	6,0 %
S5M9H5 (52)	8,2	3,3	0,7 %
S5M9H6 (36, 53)	8,8	10,8	2,4 %
S5M9H7 (43)	9,0	53,4	11,7 %
S5M9H8	11,6	61,1	13,4 %
S5M9H9	Rest	22,2	4,9 %
S5M9NS (54)	Niederschlag	194,8	42,7 %

2.1.9 Aufarbeitung des *n*-BuOH-Extraktes

Aus dem *n*-BuOH-Extrakt sollten vor allem Gerbstoffe isoliert werden. Um eine möglichst große Menge an Gerbstoffen zu erhalten, wurde der *n*-BuOH-Extrakt an einer Sephadex LH-20 Säule zunächst grob vorfraktioniert und mit den analogen Gerbstofffraktionen aus dem Sephadex Lauf des EtOAc-Extraktes vereinigt. Diese vereinigten Fraktionen wurde anschließend erneut an Sephadex Material gesäult. Nach weiterer Aufarbeitung mit Hilfe von GPC an CHP20P erfolgte schließlich die Isolierung von Einzelsubstanzen mittels präparativer RP-18-HPLC. Eine genaue Beschreibung der einzelnen Schritte ist den folgenden Kapiteln zu entnehmen.

2.1.9.1 Fraktionierung des *n*-BuOH-Extraktes mittels Sephadex LH-20 Säulenchromatographie

Um den *n*-BuOH-Extrakt grob vorzufractionieren, wurde eine GPC an Sephadex LH-20 durchgeführt. Dazu wurde eine Glassäule (Länge: 95 cm, Durchmesser: 5 cm) mit 255 g Sephadex LH-20 (18-111 μ m, Sigma Aldrich) gepackt und mit EtOH 70 % (V/V) äquilibriert. 28,3 g *n*-BuOH-Extrakt wurde in ca. 100 ml EtOH 70 % gelöst und auf das Säulenbett aufgetragen und anschließend mit EtOH 70 % isokratisch eluiert. Nachdem die ersten Gerbstoffe eluierten, wurde auf Aceton 70 % (V/V) umgespült und so lange chromatographiert bis das Eluat farblos war. Die Fraktionen wurden mit einem Fraktionssammler aufgefangen.

Probe: *n*-BuOH-Extrakt (28,3 g)

Mobile Phase: 4946 ml EtOH 70 % (V/V), dann 5000 ml Aceton 70 % (V/V)

Fluss: ca. 1,8-4,5 ml/min

Sammlung: ca. 12 ml/Vial

Tabelle 2-100 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus dem *n*-BuOH-Extrakt nach Säulenchromatographie an Sephadex LH-20.

#	V [ml]	net [g]	Ausbeute
SB1	0-652	2,2	7,8 %
SB2	652-1584	20,5	72,6 %
SB3	1584-1756	0,3	1,2 %
SB4	1756-1971	0,3	1,1 %
SB5	1971-9946	3,4	11,9 %

2.1.9.2 Fraktionierung der Gerbstofffraktionen mittels Sephadex LH-20 Säulenchromatographie

Die Fraktionen S6-S13 und Fraktion SB5 aus den Sephadex Läufen der EtOAc- bzw. *n*-BuOH-Extrakten wurden vereint, in G (Gerbstofffraktion) umbenannt und erneut mittels Sephadex aufgetrennt.

Probe: G (Gerbstofffraktion, 5,7 g)

Mobile Phase: 12,2 l EtOH 70 % (V/V), dann 5,0 l Aceton 70 % (V/V)

Fluss: ca. 1,8-4,5 ml/min

Sammlung: ca. 12 ml/Vial

Tabelle 2-101 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus der Gerbstofffraktion nach Säulenchromatographie an Sephadex LH-20.

#	V [ml]	net [mg]	Ausbeute
G1	0-450	6,0	0,1 %
G2	450-770	173,2	2,8 %
G3	770-1030	37,1	0,6 %
G4	1030-1290	49,5	0,8 %
G5	1290-1485	150,4	2,4 %
G6	1485-1765	724,8	11,5 %
G7	1765-1975	268,6	4,3 %
G8	1975-2635	882,2	14,0 %
G9	2635-3445	630,0	10,0 %
G10	3445-4345	471,9	7,5 %
G11	4345-5275	328,0	5,2 %
G12	5275-5980	203,9	3,2 %
G13	5980-12219	491,7	7,8 %
G14	12219-17219	1024,0	16,3 %

2.1.9.3 GPC der Gerbstofffraktionen mittels MCI-Gel® CHP20P

Um die neu generierten Gerbstofffraktionen aus der Säulenchromatographie mit Sephadex LH-20 (2.1.9.2, S.65) weiter aufzuarbeiten, wurde eine Flash Chromatographie Anlage mit einem Entgaser (Spot Flash Liquid Chromatography, Armen Instrument) verwendet. Eine MPLC Glassäule (Länge: 60 cm, Durchmesser: 2,5 cm, BESTA-Technik für Chromatographie GmbH) wurde mit 55 g MCI-Gel® CHP20P (75-150 µm, Mitsubishi Chemical Europe GmbH) beladen und auf die Startbedingungen äquilibriert. Die Probenauftragung erfolgte flüssig, dabei wurden

die Proben in den minimal nötigen Volumina an Lösungsmittel (Startbedingungen) gelöst und flüssig auf die Säule aufgetragen.

2.1.9.3.1 Fraktionierung von G6 mittels MCI-Gel® CHP20P

Probe: G6 (724,5 mg)

Mobile Phase: A: MeOH 20 % (V/V); B: MeOH 80 % (V/V); C: MeOH

Fluss: 10 ml/min

Sammlung: 20 ml/Vial

Tabelle 2-102 Gradient zur Trennung der Fraktion G6.

Zeit [min]	A [%]	B [%]	C [%]
0	100	0	0
10	100	0	0
360	0	100	0
376	0	100	0
376	0	0	100
476	0	0	100

Tabelle 2-103 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus G6 nach GPC an CHP20P.

#	V [ml]	net [mg]	Ausbeute
G6M1	0-60	0,3	0,0 %
G6M2	60-120	1,8	0,2 %
G6M3	120-600	4,8	0,7 %
G6M4	600-1180	21,2	2,9 %
G6M5 (32)	1180-1900	294,2	40,6 %
G6M6	1900-2000	3,4	0,5 %
G6M7 (33)	2000-2380	20,1	2,8 %
G6M8	2380-2520	4,0	0,6 %
G6M9	2520-2700	5,6	0,8 %
G6M10	2700-3120	19,9	2,8 %
G6M11	3120-3380	13,3	1,8 %
G6M12	3380-3760	36,1	5,0 %
G6M13	3760-4760	249,8	34,5 %

2.1.9.3.2 Fraktionierung von G8 mittels MCI-Gel® CHP20P

Probe: G8 (878,6 mg)

Mobile Phase: A: MeOH 20 % (V/V); B: MeOH 80 % (V/V); C: MeOH

Fluss: 10 ml/min

Sammlung: 20 ml/Vial

Tabelle 2-104 Gradient zur Trennung der Fraktion G8.

Zeit [min]	A [%]	B [%]	C [%]
0	100	0	0
10	100	0	0
360	0	100	0
360	0	0	100
460	0	0	100

Tabelle 2-105 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus G8 nach GPC an CHP20P.

#	V [ml]	net [mg]	Ausbeute
G8M1	0-440	8,0	0,9 %
G8M2	440-620	14,7	1,7 %
G8M3	620-820	19,8	2,3 %
G8M4	820-980	11,8	1,3 %
G8M5	980-1660	214,5	24,4 %
G8M6	1660-1780	10,9	1,2 %
G8M7	1780-2280	73,2	8,3 %
G8M8	2280-2580	43,1	4,9 %
G8M9	2580-2920	51,7	5,9 %
G8M10	2920-3600	106,3	12,1 %
G8M11	3600-4600	290,5	33,1 %

2.1.9.3.3 Fraktionierung von G9 mittels MCI-Gel® CHP20P

Probe: G9 (627,5 mg)

Mobile Phase: A: MeOH 20 % (V/V); B: MeOH 80 % (V/V); C: MeOH

Fluss: 10 ml/min

Sammlung: 20 ml/Vial

Gradient: Tabelle 2-104, S.67

Tabelle 2-106 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus G9 nach GPC an CHP20P.

#	V [ml]	net [mg]	Ausbeute
G9M1	0-40	0,1	0,0 %
G9M2	40-680	6,6	1,0 %
G9M3	680-880	6,2	1,0 %
G9M4 (58)	880-1220	11,9	1,9 %
G9M5	1220-1420	29,8	4,7 %
G9M6	1420-1980	116,2	18,5 %
G9M7	1980-2340	43,3	6,9 %
G9M8	2340-2820	78,1	12,4 %
G9M9	2820-3600	108,2	17,2 %
G9M10	3600-4600	240,0	38,2 %

2.1.9.3.4 Fraktionierung von G10 mittels MCI-Gel® CHP20P

Probe: G10 (471,0 mg)

Mobile Phase: A: MeOH 20 % (V/V); B: MeOH 80 % (V/V); C: MeOH

Fluss: 10 ml/min

Sammlung: 20 ml/Vial

Tabelle 2-107 Gradient zur Trennung der Fraktion G10.

Zeit [min]	A [%]	B [%]	C [%]
0	100	0	0
10	100	0	0
360	0	100	0
435	0	100	0
435	0	0	100
535	0	0	100

Tabelle 2-108 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus G10 nach GPC an CHP20P.

#	V [ml]	net [mg]	Ausbeute
G10M1	0-40	0,4	0,1 %
G10M2	40-160	0,8	0,2 %
G10M3	160-320	0,4	0,1 %
G10M4	320-660	6,3	1,3 %
G10M5	660-1200	12,0	2,6 %
G10M6	1200-1500	16,8	3,6 %
G10M7	1500-2160	83,0	17,6 %
G10M8	2160-2480	40,2	8,5 %
G10M9	2480-2980	64,2	13,6 %
G10M10	2980-3240	33,2	7,1 %
G10M11	3240-3640	44,8	9,5 %
G10M12	3640-4360	43,0	9,1 %
G10M13	4360-5360	121,2	25,7 %

2.1.9.3.5 Fraktionierung von G11 mittels MCI-Gel® CHP20P

Probe: G11 (327,8 mg)

Mobile Phase: A: MeOH 20 % (V/V); B: MeOH 80 % (V/V); C: MeOH

Fluss: 10 ml/min

Sammlung: 20 ml/Vial

Tabelle 2-109 Gradient zur Trennung der Fraktion G11.

Zeit [min]	A [%]	B [%]	C [%]
0	100	0	0
10	100	0	0
360	0	100	0
380	0	100	0
380	0	0	100
440	0	0	100

Tabelle 2-110 Auswaagen und Elutionsvolumina der generierten Fraktionen aus G11 nach GPC an CHP20P.

#	V [ml]	net [mg]	Ausbeute
G11M1	0-720	4,0	1,2 %
G11M2	720-1240	13,9	4,2 %
G11M3	1240-1520	8,7	2,7 %
G11M4	1520-1820	13,3	4,1 %
G11M5	1820-2040	14,8	4,5 %
G11M6	2040-2380	29,7	9,1 %
G11M7	2380-2840	64,8	19,8 %
G11M8	2840-3160	27,0	8,2 %
G11M9	3160-3500	28,1	8,6 %
G11M10	3500-4400	122,7	37,4 %

2.1.9.4 Isolierung von Einzelsubstanzen aus der Gerbstofffraktion mittels präparativer HPLC

Die Isolierung der Substanzen aus der Gerbstofffraktion wurde mit der präparativen 1260 Infinity HPLC-DAD durchgeführt. Dazu wurde die jeweils zu chromatographierende Fraktion in einem minimalen Volumen - mindestens aber 1 ml – Lösungsmittel (Startbedingungen) gelöst und durch einen 0,2 µm Spritzenvorsatzfilter filtriert. Die für die einzelnen HPLC-Läufe injizierten Volumina waren je Probe unterschiedlich, da zunächst ca. 50 µl injiziert wurden um zu überprüfen, ob die zuvor an der analytischen HPLC optimierten Methoden auf die präparativen Säulen übertragbar waren (vgl. 2.1.7.3, S.22). Anschließend erfolgte eine kontinuierliche Steigerung des injizierten Volumens bis das maximale Volumen erreicht war, bei dem die Trennung der Substanzen noch bewerkstelligt werden konnte. Die Peaks wurden manuell gesammelt. Die verwendeten Säulen sind in Tabelle 2-11 zusammengefasst.

2.1.9.4.1 Fraktionierung von G7 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: G7 (267,3 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P3 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-111 Gradient zur Trennung der Fraktion G7.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	90	10
18	70	30
20	0	100
23	0	100
24	90	10
28	90	10

Tabelle 2-112 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion G7.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
G7H1 (31)	4,8	13,4	5,0 %
G7H2	10,5-11,7	12,1	4,5 %
G7H3	12,5-13,7	14,0	5,2 %
G7H4	15,0-17,9	69,2	25,9 %
G7H5	18,6	12,2	4,6 %
G7H6	20,2	8,0	3,0 %
G7H7	Rest	132,6	49,6 %

2.1.9.4.2 Fraktionierung von G7H4 mittels präparativer NP-Diol-HPLC

Probe: G7H4 (66,3 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P2 (Uptisphere DIOL, 6 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 15 ml/min

Tabelle 2-113 Gradient zur Trennung der Fraktion G7H4.

Zeit [min]	ACN [%]	MeOH 95 % [%]
0	95	5
5	95	5
9	88	12
10	0	100
15	0	100
16	95	5
20	95	5

Tabelle 2-114 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion G7H4.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
G7H4H1 (37, 38)	4,9	4,4	6,7 %
G7H4H2	5,2	8,4	12,6 %
G7H4H3	5,5	7,1	10,7 %
G7H4H4 (3)	6,3	8,5	12,9 %
G7H4H5	13,9	9,6	14,5 %
G7H4H6	Rest	25,4	38,3 %

2.1.9.4.3 Fraktionierung von G8M5 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: G8M5 (101,8 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P3 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-115 Gradient zur Trennung der Fraktion G8M5.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	90	10
13	87,2	12,8
14	0	100
19	0	100
20	90	10
23	90	10

Tabelle 2-116 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion G8M5.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
G8M5H1 (55)	6,9	39,3	38,6 %
G8M5H2 (56)	8,6	96,6	94,9 %
G8M5HR	Rest	68,3	67,0 %

2.1.9.4.4 Fraktionierung von G8M7 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: G8M7 (72,0 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P3 (XDB-C18 PrepHT, 5 μ m, 250 \times 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-117 Gradient zur Trennung der Fraktion G8M7.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	85	15
10	77,3	22,7
11	0	100
16	0	100
17	85	15
20	85	15

Tabelle 2-118 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion G8M7.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
G8M7H1	0-3,5	10,0	13,9 %
G8M7H2	5,0	7,3	10,2 %
G8M7H3 (57)	5,7	21,4	29,7 %
G8M7H4	7,7	10,3	14,2 %
G8M7H5	Rest	22,1	30,7 %

2.1.9.4.5 Fraktionierung von G9M6 mittels präparativer RP-18- HPLC

Probe: G9M6 (115,3 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P3 (XDB-C18 PrepHT, 5 μ m, 250 \times 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-119 Gradient zur Trennung der Fraktion G9M6.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	95	5
13	85	15
19	85	15
20	0	100
25	0	100
27	95	5
30	95	5

Tabelle 2-120 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion G9M6.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
G9M6H1	12,5	5,4	4,6 %
G9M6H2 (59)	13,6	25,2	21,9 %
G9M6H3	15,6	5,6	4,9 %
G9M6H4	Rest	31,0	26,9 %

2.1.9.4.6 Fraktionierung von G9M8 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: G9M8 (37,5 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P3 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-121 Gradient zur Trennung der Fraktion G9M8.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	85	15
11,5	78,6	21,4
12,5	0	100
17	0	100
18	85	15
22	85	15

Tabelle 2-122 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion G9M8.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
G9M8H1 (62)	8,3	19,6	52,3 %
G9M8H2	10,0	11,2	29,9 %

2.1.9.4.7 Fraktionierung von G9M9 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: G9M9 (106,8 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P3 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-123 Gradient zur Trennung der Fraktion G9M9.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	90	10
13	70	30
19	70	30
20	0	100
25	0	100
27	90	10
30	90	10

Tabelle 2-124 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion G9M9.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
G9M9H1	11,0	11,3	10,6 %
G9M9H2 (34)	11,6	16,4	15,4 %
G9M9H3	12,8	15,1	14,1 %
G9M9H4	Rest	61,2	57,3 %

2.1.9.4.8 Fraktionierung von G10M7 mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: G10M7 (81,9 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P3 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-125 Gradient zur Trennung der Fraktion G10M7.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	90	10
13	87	13
18	87	13
20	0	100
25	0	100
27	90	10
30	90	10

Tabelle 2-126 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion G10M7.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
G10M7H1 (60)	10,1	21,6	26,4 %
G10M7H2 (63)	11,7	20,6	25,1 %
G10M7H3	Rest	39,7	48,4 %

2.1.9.4.9 Fraktionierung von G11M7 mittels präparativer RP-18- HPLC

Probe: G11M7 (26,9 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P3 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 21,2 mm)

Fluss: 21 ml/min

Tabelle 2-127 Gradient zur Trennung der Fraktion G11M7.

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	90	10
16	81,1	18,9
17	0	100
22	0	100
23	90	10
27	90	10

Tabelle 2-128 Auswaagen der isolierten Peaks aus Fraktion G11M7.

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
G11M7H1(61)	11,9	26,4	98,3 %

2.1.10 Enantiomerentrennung

Die Enantiomerentrennung erfolgte an der analytischen HPLC Anlage. Dazu wurde eine chirale Säule A5 (Eurocel 01, 5 µm, 250 x 4,6 mm) verwendet. Die stationäre Phase der Säule besteht aus einer mit 3,5-Dimethylphenylcarbammat modifizierten Cellulose, wodurch eine Trennung chiraler Substanzen möglich ist. Die isolierten, vermutlich racemischen Substanzen wurden zu einer Konzentration von ca. 1 mg/ml in MeOH gelöst und mittels analytischer HPLC analysiert. Die einzelnen Gradienten sind im Folgenden zusammengefasst.

Gerät: LaChrom Elite HPLC (VWR)

Säule: A5 (Eurocel 01, 5 µm 250x4,6 mm)

Säulenofentemperatur: 40 °C

Tabelle 2-129 Gradient zur analytischen Enantiomerentrennung von D1+2K7H2 (**6a/6b**), D1+2K7H3 (**7a/7b**), D1+2K9H1 (**8a/8b**), D1+2K9H2 (**9a/9b**).

Zeit [min]	Heptan [%]	IPA [%]	Flow [ml/min]
0	99,5	0,5	1,4 ml/min
50	98	2,0	
51	0	100	
56	0	100	
57	99,5	0,5	
63	99,5	0,5	

Tabelle 2-130 Gradient zur analytischen Enantiomerentrennung von D1+2K10H2 (**11a/11b**), D1+2K10H3 (**9a/9b**).

Zeit [min]	Heptan [%]	IPA [%]	Flow [ml/min]
0	96	4	1,4 ml/min
50	96	4	
51	0	100	
56	0	100	
57	96	4	
63	96	4	

Tabelle 2-131 Gradient zur analytischen Enantiomerentrennung von D1+2K10H1 (**10a/10b**), D1+2K11H1 (**10a/10b**).

Zeit [min]	Heptan [%]	IPA [%]	Flow [ml/min]
0	95	5	1,4 ml/min
30	90	10	
31	0	100	
36	0	100	
37	95	5	
43	95	5	

Tabelle 2-132 Gradient zur analytischen Enantiomerentrennung von D1+2K7H8 (**35a/35b**).

Zeit [min]	Heptan [%]	IPA [%]	Flow [ml/min]
0	80	20	3,5 ml/min
190	77	23	
191	0	100	
196	0	100	
197	80	20	
200	80	20	

2.1.11 Bestimmung der absoluten Konfiguration der Zucker

Da Zucker entweder in der D- oder L-Konfiguration vorkommen können, sollte die absolute Konfiguration mittels NMR nach Derivatisierung untersucht werden. Die Derivatisierung zu Diastereomeren mit einem chiralen Molekül - in diesem Fall (*S*)-(+)-2-Methylbuttersäureanhydrid - ist notwendig, da sich die beiden Enantiomere des Zuckers nicht im NMR unterscheiden lassen. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu York et al. (1997) und ist im Folgenden ausführlich beschrieben.

Für die Hydrolyse der Zucker wurden jeweils 1-2 mg der zu untersuchenden Substanz (Tabelle 2-133) in ein Wheaton Vial eingewogen, mit 200 µl 2 N TFA gelöst und für 90 min bei 121 °C im Trockenschrank inkubiert bzw. hydrolysiert. Anschließend erfolgte die Abdampfung der Lösung unter N₂. Die hydrolysierten Proben sowie die Referenzzucker (D-(+)- und L-(-)-Glucose bzw. D-(-)- und L-(+)-Rhamnose) wurden jeweils mit 100 µl (*S*)-(+)-2-Methylbuttersäureanhydrid und 100 µl Pyridin versetzt, für 4 h bei 121 °C im Trockenschrank inkubiert und über Nacht unter N₂ abgedampft. Am nächsten Tag wurde der Rückstand zunächst mit 300 µl Toluol gelöst, abgedampft und anschließend in 1 ml DCM gelöst. Nicht-derivatisierte Zucker sollten nun durch

dreimaliges Ausschütteln mit 2 ml 2 M Na₂CO₃ Lösung und einmaliges Ausschütteln mit 2 ml H₂O von der organischen Unterphase abgetrennt werden. Die untere DCM Phase wurde unter N₂ abgedampft, in 300 µl IPA gelöst und erneut unter N₂ zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde final in 600 µl Aceton-*d*₆ aufgenommen und in ein NMR Röhrchen überführt. Die Analyse erfolgte mittels ¹H-NMR Spektrometrie am Bruker Avance 300 NMR. Dabei wurde die Verschiebung der anomeren Protonen der derivatisierten, abgespaltenen Zuckereinheiten betrachtet und mit denen der jeweiligen Zuckerderivate verglichen.

Tabelle 2-133 Einwaagen für die Derivatisierung mit (S)-(+)-2-Methylbuttersäureanhydrid.

#	S2M10H4 (72)	S3F4M4H1 (99)	S4C3H3 (16)	D-(+)- Glucose	L-(-)- Glucose	D-(-)- Rhamnose	L-(+)- Rhamnose
Einwaage [mg]	1,0	1,3	1,5	1,1	1,1	1,1	1,3

2.1.12 Esterspaltung von Phenylpropanoid-Derivaten durch milde alkalische Hydrolyse

Da es sich bei einigen isolierten, chiralen Substanzen um Phenylpropanoid-Derivate bereits bekannter glucosidierter Verbindungen handelte, mussten die Phenylpropanreste abgespalten werden, um auf die absolute Stereochemie der Aglyka schließen zu können. Dazu wurden die Substanzen mit 0,1 M NaOH behandelt, die entstandenen Glucoside mittels präparativer HPLC aufgereinigt und ihnen mit Hilfe von Polarimetrie, NMR- und CD-Spektroskopie sowie durch Literaturvergleich, die absolute Stereochemie zugewiesen.

Für die milde alkalische Hydrolyse wurden ca. 5 mg der zu untersuchenden Substanz mit 1 ml 0,1 M NaOH auf einem Kompaktschüttler (KS-10, Edmund Bühler GmbH) für 6 h im Dunklen bei Raumtemperatur inkubiert. Anschließend wurde die alkalische Lösung mittels eines Kationentauschers (Amberlite IR 120 plus) neutralisiert. Dazu wurde eine 150 mm Glaspasteurpipette (VWR) mit Amberlite IR 120 plus (Sigma Aldrich) auf eine Höhe von ca. 6 cm aufgefüllt und die alkalische Lösung eluiert. Anschließend wurde mit ca. 10 ml H₂O gewaschen und das gesammelte Eluat unter N₂ über Nacht getrocknet. In einem weiteren Schritt wurde das entstandene Glucosid mittels präparativer RP-18-HPLC isoliert.

2.1.12.1 Aufreinigung nach milder alkalischer Hydrolyse von S3F4M4H1 (99) mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: Hydrolyseansatz von S3F4M4H1 (**99**, 4,9 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 μ m, 250 \times 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Tabelle 2-134 Gradient zur Aufreinigung des Hydrolyseansatzes von S3F4M4H1 (**99**).

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	90	10
2	90	10
10	84,8	15,2
11	0	100
16	0	100
17	90	10
22	90	10

Tabelle 2-135 Auswaage nach Aufreinigung des Hydrolyseansatzes von S3F4M4H1 (**99**).

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S3F4M4H1a (98)	8,4	2,3	47,7 %

2.1.12.2 Aufreinigung nach milder alkalischer Hydrolyse von S3F4M5H6 (108) mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: Hydrolyseansatz von S3F4M5H6 (**108**, 4,2 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 μ m, 250 \times 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Tabelle 2-136 Gradient zur Aufreinigung des Hydrolyseansatzes von S3F4M5H6 (**108**).

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	75	25
2	75	25
25	65	35
28	0	100
33	0	100
34	75	25
36	75	25

Tabelle 2-137 Auswaagen der isolierten Peaks aus dem Hydrolyseansatz von S3F4M5H6 (**108**).

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S3F4M5H6a1	16,5	0,2	4,1 %
S3F4M5H6a2	17,9	0,1	2,9 %
S3F4M5H6a3	20,3	0,2	3,9 %

2.1.12.3 Aufreinigung nach milder alkalischer Hydrolyse von S4C3H3 (**16**) mittels präparativer RP-18-HPLC

Probe: Hydrolyseansatz von S4C3H3 (**16**, 5,0 mg)

Gerät: 1260 Infinity HPLC (Agilent)

Säule: P4 (XDB-C18 PrepHT, 5 µm, 250 × 9,4 mm)

Fluss: 4,5 ml/min

Tabelle 2-138 Gradient zur Aufreinigung des Hydrolyseansatzes von S4C3H3 (**16**).

Zeit [min]	H ₂ O [%]	ACN [%]
0	85	15
2	85	15
8	78	22
9	0	100
12	0	100
13	85	15
15	85	15

Tabelle 2-139 Auswaagen der isolierten Peaks aus dem Hydrolyseansatz von S4C3H3 (**16**).

#	R _t [min]	Auswaage [mg]	Ausbeute
S4C3H3a (13)	5,5	2,8	56,4 %
<i>p</i> -Cumarsäure	9,9	1,5	30,1 %

2.1.13 Strukturaufklärung und Charakterisierung

Alle isolierten Verbindungen wurden mit Hilfe der in diesem Kapitel aufgelisteten spektrometrischen und -skopischen Verfahren aufgeklärt. Dabei wurde zunächst die NMR-Spektroskopie für die Strukturaufklärung - ohne Berücksichtigung der Stereochemie - herangezogen. Die postulierten Strukturen wurde mittels Massenspektrometrie verifiziert und physiko-chemische Eigenschaften anhand von Polarimetrie sowie CD-Spektroskopie und Literaturvergleiche abgeklärt. Für den Nachweis der relativen Stereochemie kamen, wenn nötig, [¹H-¹H]-NOESY und [¹H-¹H]-ROESY Experimente zum Einsatz.

2.1.13.1 NMR-Spektroskopie

Die Strukturaufklärung der isolierten Substanzen erfolgte zunächst ausschließlich mittels 1D- (¹H, ¹³C) und 2D- ([¹H-¹³C]-HSQC, [¹H-¹³C]-HMBC, [¹H-¹H]-COSY, [¹H-¹H]-NOESY, [¹H-¹H]-ROESY) NMR Experimenten. Dazu wurden die Verbindungen in ca. 0,6 ml deuteriertem Lösungsmittel gelöst und in NMR-Röhrchen (570-HP-8, Norell Corporation) überführt. Je nach Menge der Verbindungen wurden unterschiedliche NMR-Spektrometer benutzt (Tabelle 2-140). Die Messungen am Avance III 600 und die Tieftemperaturmessungen wurden von den Mitarbeitern der Zentralen Analytik (Fakultät Chemie und Pharmazie) durchgeführt. Tieftemperaturmessungen waren bei manchen Verbindungen nötig, um Signalverbesserungen durch Einschränkung der Rotationsisomerie zu erzielen. Alle NMR-Spektren wurden auf die jeweiligen nicht-deuterierten Lösungsmittelanteile kalibriert, die chemischen Verschiebungen (δ_{H} , δ_{C}) in ppm und die Beträge der Kopplungskonstanten (J) in Hz angegeben.

Tabelle 2-140 NMR Anlagen mit Resonanzfrequenzen, Betriebstemperaturen und Probenmengenbereich; RT: Raumtemperatur, TT: Tieftemperatur.

NMR Anlage	¹ H Resonanzfrequenz [MHz]	¹³ C Resonanzfrequenz [MHz]	Temperatur	Probenmenge [mg]
Avance 300	300,13	75,48	RT	Derivatisierung
Avance III HD 400	400,13	100,63	RT/TT	> 7 mg
Avance III 600 mit 5 mm TCI Kryo- Probenkopf	600,13	150,95	RT	0,5-20 mg

2.1.13.2 Massenspektrometrie

Die isolierten Verbindungen wurden in der Zentralen Analytik der Fakultät Chemie und Pharmazie (Universität Regensburg) mittels HRESI-MS am Q-TOF 6540 UHD im positiven sowie im negativen Modus vermessen. Aus den detektierten Molekül- und den Addukt-Ionen konnten die jeweiligen Summenformeln berechnet werden. Bei einigen Verbindungen wurden aufgrund einer höheren Instabilität der ionisierten Moleküle nur Fragmentionen im HRESI-MS Spektrum detektiert. Bei diesen Verbindungen erfolgte eine APCI-MS Messung am Q-TOF 6540 UHD im positiven Modus.

2.1.13.3 UV-Vis-Spektroskopie

Die Vermessung der UV Spektren der isolierten Verbindungen erfolgte an einem Cary 50 Scan UV-Spektrophotometer in einer Quarzküvette (QS, 1,0 cm, Hellma GmbH) bei einem Wellenlängenbereich von 200-800 nm. Die Konzentrationen der in MeOH gelösten Substanzen variierten je nach Verbindung, da ein linearer Bereich von unter 1,0 AU angenommen wurde. Die molaren Absorptionskoeffizienten wurden mit Excel berechnet, wobei folgende Formel zum Einsatz kam:

$$\varepsilon = \frac{A}{c \times d} \quad (5)$$

ε Molarer Absorptionskoeffizient [$l \times mol^{-1} \times cm^{-1}$]

A Absorption

c Konzentration [$mol \times l^{-1}$]

d Schichtdicke der Messküvette [cm]

2.1.13.4 Polarimetrie

Für die Bestimmung der spezifischen Drehwerte wurden die in MeOH gelösten Substanzen in einem Mikromessrohr (Länge: 50 mm) bei 589 nm an einem UniPol L 1000 Polarimeter (Schmidt + Haensch GmbH & Co.) vermessen. Die angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus 10 Messungen.

2.1.13.5 CD-Spektroskopie

Die CD-Spektren wurden an einem J-715 Spectropolarimeter (JASCO) in einer Konzentration von 175 oder 180 μM in MeOH aufgenommen. Falls die CD-Spektren nicht aussagekräftig genug waren, erfolgte eine Erhöhung der Konzentration. Es wurde eine 0,1 cm Quarzküvette (100-QSQ, Hellma GmbH & Co. KG) verwendet und bei 22 °C gemessen. Der Messbereich von 190-400 nm wurde bei einer Scangeschwindigkeit von 200 nm/min in 0,5 nm Schritten abgescannt. Jede Messung wurde zehnmal wiederholt und final mit einem Savitzky-Golay Algorithmus (Konvolutionsweite: 15) geglättet.

2.2 α -Glucosidase-Assay

Da anti-diabetische Effekte für *J. regia* (Mirbadalzadeh und Shirdel 2010) beschrieben worden waren, sollte eine mögliche Inhibierung der α -Glucosidase untersucht werden. Dazu wurde α -Glucosidase zusammen mit dem Substrat 4-Nitrophenyl- α -D-glucoopyranosid (NPG) inkubiert. Das Substrat wird durch die α -Glucosidase gespalten und zu 4-Nitrophenol (NP) umgesetzt, welches im Alkalischen bei 405 nm stark absorbiert und somit quantitativ bestimmt werden kann. Die zu testenden Extrakte bzw. Fraktionen wurden zusammen mit dem Enzym und dem Substrat inkubiert und die Absorptionen mit einer Negativkontrolle (ungehinderte Enzymaktivität \cong 0 % Hemmung) verglichen. Als Positivkontrolle diente Acarbose, ein kompetitiver Inhibitor der α -Glucosidase, in einer Konzentration (1,29 μ g/ml) bei der ca. 50 % der Enzymaktivität gehemmt wurde.

2.2.1 Chemikalien, Enzyme und Geräte

Die verwendeten Chemikalien, Enzyme und Geräte sind in den Tabellen 2-141 und 2-142 zusammengefasst.

Tabelle 2-141 Chemikalienliste für den α -Glucosidase Assay.

#	Spezifikation	Hersteller
Acarbose	≥ 95 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
BSA	BSA, Fraction V, Cohn Fraction V, Bovine Serum Albumin	PAA Laboratories, Linz, Österreich
K ₂ HPO ₄	for Analysis EMSURE®	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
KH ₂ PO ₄	for Analysis EMSURE®	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
Na ₂ CO ₃	≥ 99 %, wasserfrei	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
NPG	4-Nitrophenyl α -D-glucoopyranoside ≥ 99 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland
α -Glucosidase	from <i>Saccharomyces cerevisiae</i> Type I, lyophilized powder, ≥ 10 units/mg protein	Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland

Tabelle 2-142 Geräte und Materialien für den α -Glucosidase Assay.

#	Spezifikation	Hersteller
96-Well Platte	96-Well Polystyren F-bottom microplate	Greiner Bio-One GmbH, Frickenhausen, Deutschland
Mehrkanalpipette	Research plus 300	Eppendorf, Hamburg, Deutschland
Mehrkanalpipette	Research 100	Eppendorf, Hamburg, Deutschland
Mehrkanalpipetten Reservoir	5 ml	Cole-Parmer, Wertheim, Deutschland
Mikrotiterplatten-Lesegerät	SpectraFLUOR PLUS®	Tecan Group Ltd., Männedorf, Schweiz
Reagenz-Reservoir	50 ml	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
Inkubator	AutoFlow IR Direct Heat, NU-5500 E	Integra Biosciences GmbH, Fernwald, Deutschland

2.2.2 Bestimmung der α -Glucosidasehemmung

Zunächst erfolgte die Herstellung der in Tabelle 2-143 zusammengefassten Lösungen und Puffer. Die α -Glucosidase wurde in 1 ml H₂O suspendiert und somit auf 100 U/ml vorverdünnt. Diese α -Glucosidase Stammlösung wurde in Aliquots von 50 μ l bei -20 °C weggefroren. Am Versuchstag wurde ein Aliquot aufgetaut, gevortext und mit 0,1 M Phosphatpuffer, der 0,2 % BSA enthielt, auf 0,2 U/ml verdünnt.

Tabelle 2-143 Lösungen und Puffer für den α -Glucosidase Assay.

Lösung	Konzentration
Acarbose	1,29 mg/ml (\cong 2 mM)
Na ₂ CO ₃	2 M
NPG	20 mM
Phosphatpuffer	0,1 M, pH 6,8
Phosphatpuffer	0,1 M, pH 6,8 + 0,2 % BSA
α -Glucosidase	0,2 U/ml

In jedes Well einer 96-Well Platte wurden 70 μ l 0,1 M Phosphatpuffer, 10 μ l α -Glucosidase (0,2 U/ml) und entweder 10 μ l H₂O (Negativkontrolle), 10 μ l 1,29 mg/ml Acarbose (Positivkontrolle) oder 10 μ l der zu testenden Substanz in zehnfacher Endkonzentration gegeben. Um die Lösungen in den Wells auf das Temperaturoptimum der α -Glucosidase zu bringen, wurde die 96-Well Platte in einem Inkubator für 10 Minuten bei 37 °C inkubiert. Anschließend wurden

in jedes Well 10 μ l NPG (4 mM) gegeben und für weitere 30 Minuten bei 37 °C inkubiert. Schließlich wurde die Enzymaktivität durch Zugabe von 150 μ l Na₂CO₃ (2 M) gestoppt und die Absorption der einzelnen Versuchsansätze im Mikrotiterplattenlesegerät bei 405 nm gemessen. Die Extrakte bzw. Sephadexfraktionen (Abbildung 7) wurden dreimal in Heptaplikaten auf ihre α -Glucosidasehemmung hin untersucht. Aufgrund der Eigenabsorption mancher Proben bei 405 nm wurden die jeweiligen Konzentrationen im Assay angepasst. Die Stammlösungskonzentrationen, Lösungsmittelzusammensetzungen und DMSO-Endkonzentrationen sind in Tabelle 2-144 zusammengefasst. Aufgrund der verschiedenen maximalen DMSO-Endkonzentrationen wurde zusätzlich noch die konzentrationsabhängige Auswirkung von DMSO untersucht. Dazu wurden verschiedene DMSO Konzentrationen (0,03-0,2 %) dreimal in Heptaplikaten getestet.

Tabelle 2-144 Verwendete Lösungsmittelzusammensetzungen, Konzentrationen der Stammlösungen, $c_{\text{End, max}}$ [Fraktion] (maximale Endkonzentrationen der einzelnen Testfraktionen) und $c_{\text{End, max}}$ [DMSO] (maximale DMSO-Endkonzentrationen der einzelnen Ansätze).

	Juglandis folium 70 % MeOH-Extrakt	DCM	EtOAc	<i>n</i> -BuOH	H ₂ O	Sephadexfraktionen (S1-12)
Lösungsmittel	30 % DMSO	100 % DMSO	10 % DMSO	10 % DMSO	100 % H ₂ O	30 % DMSO
c[Stammlösung]	100 mg/ml	100 mg/ml	100 mg/ml	100 mg/ml	100 mg/ml	100 mg/ml
$c_{\text{End, max}}$ [Fraktion]	250 μ g/ml	100 μ g/ml	100 μ g/ml	100 μ g/ml	1000 μ g/ml	100 μ g/ml
$c_{\text{End, max}}$ [DMSO]	0,075 %	0,1 %	0,01 %	0,01 %	-	0,03 %

Die α -Glucosidasehemmung berechnete sich aus folgender Formel:

$$\text{Hemmung [\%]} = \frac{A_{405}^{\text{Kontrolle}} - A_{405}^{\text{X}}}{A_{405}^{\text{Kontrolle}}} \times 100 \quad (6)$$

$A_{405}^{\text{Kontrolle}}$ Absorption der Negativkontrolle bei 405 nm

A_{405}^{X} Absorption der Probe X bei 405 nm

Die statistische Auswertung erfolgte mit Excel für Office 365[®] (Microsoft[®]). Dabei wurden die Mittelwerte und deren Standardabweichungen berechnet und in einem Balkendiagramm dargestellt. Mittels logarithmischer Regressionsanalyse wurden, wenn möglich, die IC₅₀-Werte der Enzymhemmungen berechnet.

Kontrolle	129 µg/ml Acarbose	Extrakt/Fraktion A [µg/ml]					Extrakt/Fraktion B [µg/ml]						
		100	50	25	12,5	6,25	100	50	25	12,5	6,25		
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Abbildung 7 Pipettierschema für die Bestimmung der α -Glucosidasehemmung von Extrakten und Fraktionen.

3 ERGEBNISSE

3.1 Isolierung von Einzelsubstanzen

3.1.1 Isolierungsstrategie

Um einzelne Substanzen aus dem Walnussblattextrakt isolieren zu können, wurde mittels verschiedener chromatographischer Methoden fraktioniert. Nach jedem chromatographischen Schritt wurde das Ergebnis dünn-schichtchromatographisch überprüft. Anhand der Auswaage und der Menge an enthaltenen Verbindungen wurden die Fraktionen ausgewählt, für die eine weitere Aufreinigung am erfolgversprechendsten war. Es wurde davon ausgegangen, dass nach dem letzten Isolierungsschritt mindestens 0,5 mg aufgereinigte Substanz für eine erfolgreiche Strukturaufklärung vorhanden sein sollte. Um die für den jeweiligen nächsten chromatographischen Schritt am besten geeignete Methode zu finden, wurden in Vorversuchen - mit Aliquots - verschiedene stationäre sowie mobile Phasen im Zuge eines systematischen Screenings verwendet (vgl. 2.1.7.3, S.22). Die Phasenkombinationen mit den besten Trennungen wurden ausgewählt und die Methoden, falls möglich, auf einen präparativen Maßstab hochskaliert.

3.1.2 Extraktion und Flüssig-Flüssig Verteilung

Durch die Extraktion von 3,3 kg Blattmaterial mit MeOH 70 % (m/m), wie unter 2.1.4 (S.17) beschrieben, konnten nach dem Gefriertrocknen 590 g Extrakt gewonnen werden. Ungefähr 204 g dieses Rohextrakts wurden zunächst durch Flüssig-Flüssig Extraktion, wie unter 2.1.6 (S. 19) beschrieben, in Fraktionen mit möglichst einheitlicher Polarität aufgetrennt (Abbildung 8). Dieser Schritt sollte Löslichkeitsprobleme in den folgenden chromatographischen Schritten vorbeugen. Wie in Abbildung 9 zu sehen ist, wurde der Rohextrakt mit Hilfe von DCM, EtOAc und *n*-BuOH in vier Extrakte mit unterschiedlichen Polaritätsstufen aufgeteilt. Im DCM-Extrakt (8,2 %) wurde der größte Teil an Chlorophyllen und Wachsen sowie andere lipophile Stoffe aus dem Rohextrakt angereichert. Die Chlorophylle sind anhand ihrer roten Fluoreszenz bei 366 nm und der grünen Färbung bei Tageslicht in einem R_f -Bereich $> 0,9$ deutlich zu erkennen. Im EtOAc-Extrakt (9,4 %) waren vor allem Flavonoidglykoside zu finden, die anhand ihrer dunkelblauen bis schwarzen

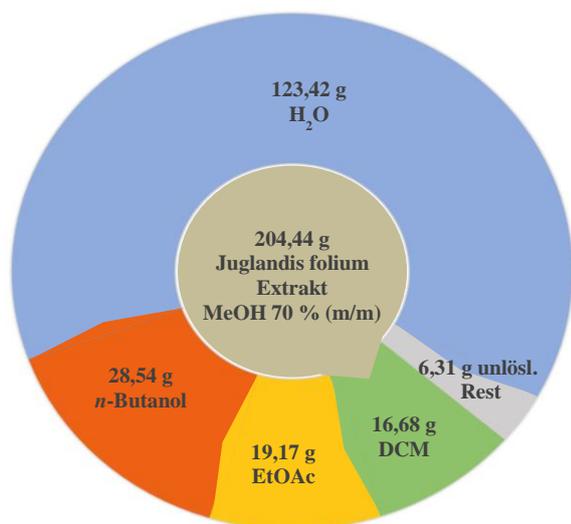


Abbildung 8 Auswaagen der durch Flüssig-Flüssig-Extraktion des Rohextrakts gewonnenen Extrakte.

Fluoreszenz bei 366 nm und ihrer Gelbfärbung bei Tageslicht in einem R_f -Bereich von ca. 0,4-0,9 deutlich zu erkennen waren. Im *n*-BuOH-Extrakt (14,0 %) waren überwiegend sehr polare Substanzen (R_f -Bereich $< 0,5$) zu finden, die am besten bei 366 nm sichtbar waren. Ebenfalls konnte man bei diesem Extrakt, nach Derivatisierung mit AS, unter Tageslicht eine durchgängige „Schmier“-Bande erkennen, die vermutlich auf polymere Proanthocyanidine zurückzuführen ist. Im H₂O Extrakt (60,4 %), der den größten Anteil ausmacht, waren bei

366 nm betrachtet annähernd die gleichen Verbindungen enthalten, wie im *n*-BuOH-Extrakt, allerdings in geringerer Konzentration. Vermutlich sind vor allem Zucker und andere hochpolare Substanzen in diesem Extrakt vorhanden. Auf Bande 5 wurde der nach dem ersten Ausschüttelvorgang abgetrennte, unlösliche Extrakt (3,1 %) aufgetragen. Das DC-Profil entspricht dem des Rohextraktes und deutet somit auf eine Überbeladung beim Ausschütteln hin.

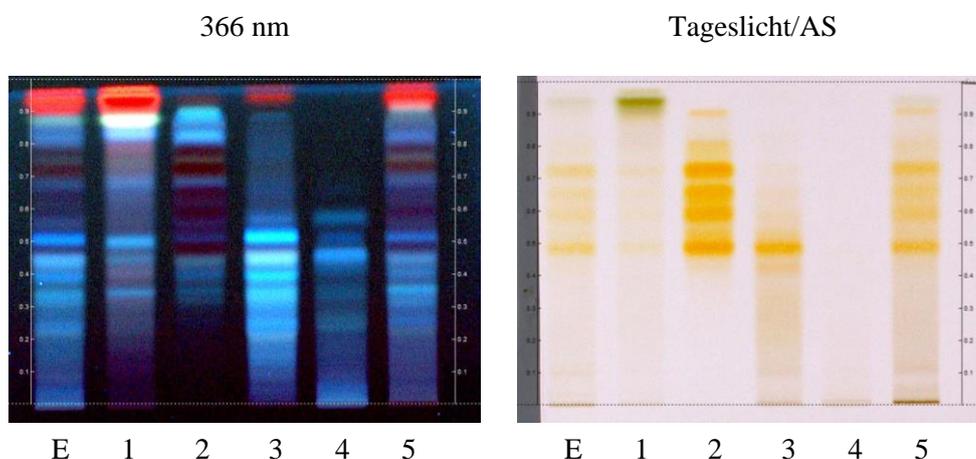


Abbildung 9 Übersichts-DC der generierten Fraktionen aus der Flüssig-Flüssig-Extraktion (vgl. 2.1.6, S.19) des Rohextraktes (E). DCM- (1), EtOAc- (2), *n*-BuOH- (3), H₂O-Extrakt (4), unlöslicher Extrakt (5). Detektion bei 366 nm (**links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit AS (**rechts**). Konzentration: 25 mg/ml; Auftragsmenge: 5 μ l; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

Es wurde mit dem DCM-, dem EtOAc- und dem *n*-BuOH-Extrakt weitergearbeitet. Da sich die Extrakte aufgrund ihrer Polarität und Zusammensetzungen unterscheiden, wurden verschiedene chromatographische Verfahren zur Aufarbeitung gewählt. Diese sind in den folgenden Kapiteln zusammengefasst.

3.1.3 Isolierung von Einzelsubstanzen aus dem DCM-Extrakt

Um Verbindungen aus dem DCM-Extrakt isolieren zu können, wurden zunächst Chlorophylle und Wachse abgetrennt. Dazu kam eine Festphasenextraktion an Diaion[®] HP-20 Material zum Einsatz (2.1.7.1, S.20). Bei diesem Material handelt es sich um ein großporiges Styrol-Divinylbenzol-Polymer, welches lipophile Substanzen adsorbiert. Die Elution erfolgte zunächst von sehr polar (MeOH 90 % V/V) über polar (MeOH) zu unpolar (DCM/*n*-Hexan). Bei der Elution mit MeOH 90 % (V/V) war nach kurzer Zeit eine Farbänderung des Eluats festzustellen, weshalb diese Fraktion vorübergehend in zwei Fraktionen (D1 und D2) aufgeteilt wurde. Wie allerdings dem Übersichts-DC (Abbildung 10) zu entnehmen ist, sind sich die beiden Fraktionen D1 und D2 ziemlich ähnlich und wurden für weitere chromatographische Schritte vereinigt und in D1+2 umbenannt. Weiter veranschaulicht das Übersichts-DC die Abtrennung der Chlorophylle (rote Fluoreszenz bei 366 nm) aus den Fraktionen D1 und D2. Leider eluierten die Chlorophylle bereits in der mittelpolaren Fraktion D3, was wahrscheinlich auf altes, beschädigtes Diaion[®] HP-20 Material zurückzuführen ist. Im Elutionsschritt mit unpolarem Lösungsmittel wurden schließlich alle Chlorophylle und Wachse von der Säule gewaschen, was anhand der roten Fluoreszenz im Übersichts-DC sowie an der wachsartigen Konsistenz dieser Fraktion (D4) zu erkennen ist.

D1+2 wurde weiter mit einer offenen Kieselgelsäule und einem Stufengradienten mit *n*-Hexan und EtOAc aufgetrennt (2.1.7.2, S.21). Dabei wurden 13 Fraktionen mit zunehmender Polarität generiert, die im Übersichts-DC (Abbildung 11) dargestellt sind. Aus den Fraktionen D1+2K2, D1+2K3, D1+2K6, D1+2K7, D1+2K8, D1+2K9, D1+2K10 und D1+2K11 konnten mit Hilfe einer RP-18-HPLC Einzelsubstanzen isoliert werden (2.1.7.4.1-2.1.7.4.8, S.23-29). Die einzelnen Isolierungsschritte sind zur Übersicht im Isolierungsschema dargestellt (Abbildung 12).

Die Verbindungen D1+2K7H2 (**6a/6b**), D1+2K7H3 (**7a/7b**), D1+2K7H8 (**35a/35b**), D1+2K9H1 (**8a/8b**), D1+2K9H2 (**9a/9b**), D1+2K10H1 (**10a/10b**), D1+2K10H2 (**8a/8b**, **11a/11b**), D1+2K10H3 (**9a/9b**), D1+2K11H1 (**10a/10b**), konnten mit Hilfe einer chiralen HPLC Säule (A5, Eurocel 01, 5 µm 250x4,6 mm) aufgetrennt werden. Die einzelnen Gradienten sind den Tabellen 2-129 und 2-132 unter 2.1.10 (S.77) zu entnehmen.

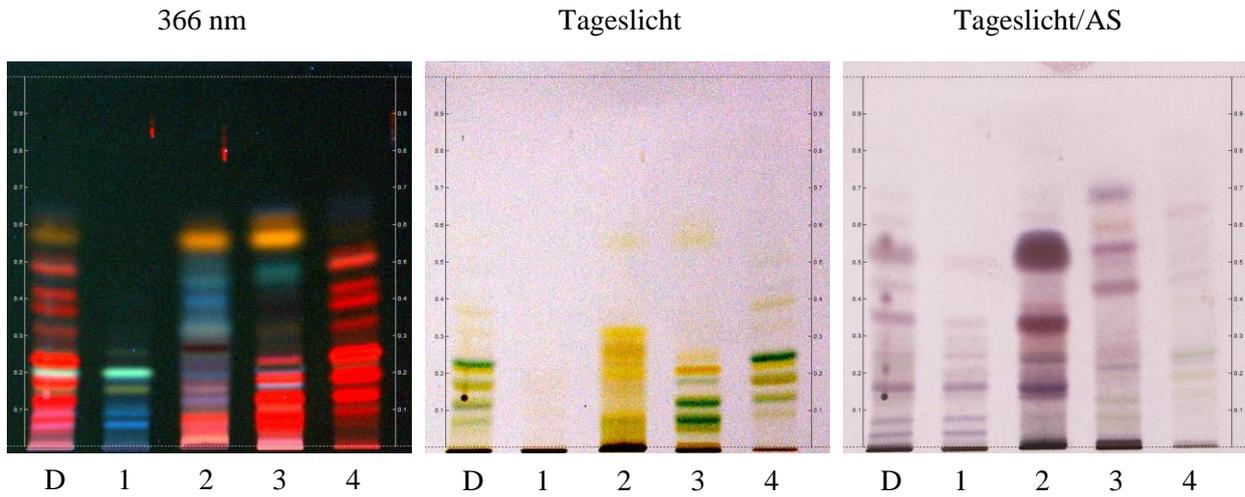


Abbildung 10 Übersicht-DC der generierten Fraktionen aus der Festphasenextraktion (vgl. 2.1.7.1, S.20) des DCM-Extrakts (D), D1 (1), D2 (2), D3 (3) und D4 (4). Detektion bei 366 nm (**links**), bei Tageslicht (**Mitte**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit AS (**rechts**). Konzentration: D: 25 mg/ml, D1-4: 12,5 mg/ml; Auftragsmenge: 5 μ l; Fließmittel: *n*-Hexan:EtOAc:FA (65:33:2).

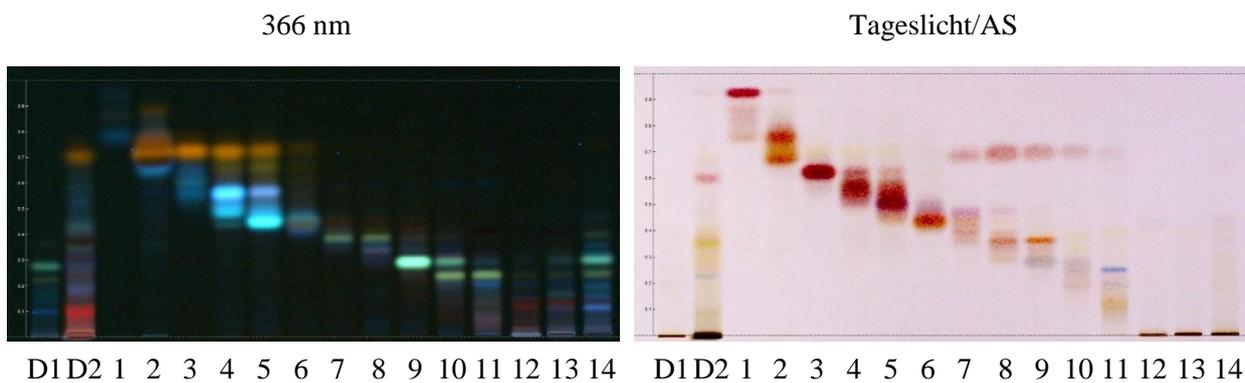


Abbildung 11 Übersicht-DC der generierten Fraktionen nach der Chromatographie an Kieselgel (vgl. 2.1.7.2, S.21) der vereinten Fraktionen D1 und D2; D1+2K1-K13 (1-13) und in *n*-Hexan unlöslicher Bestandteil (14); Detektion bei 366 nm (**links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit AS (**rechts**). Konzentration: 12,5 mg/ml; Auftragsmenge: 5 μ l; Fließmittel: *n*-Hexan:EtOAc:FA (65:33:2).

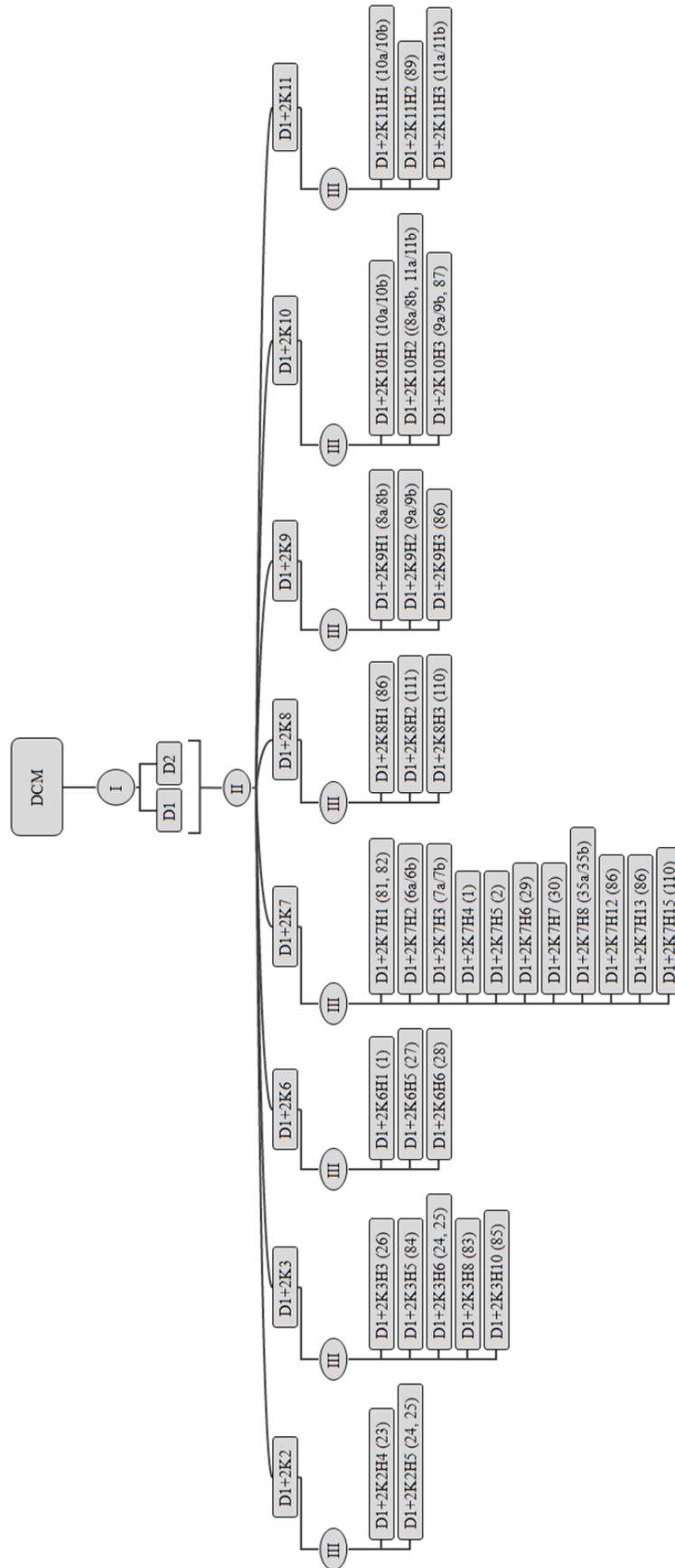


Abbildung 12 Isolierungsschema der aus dem DCM-Extrakt isolierten Verbindungen; I: Diatom, II: Kieselgelsäule, III: RP-18-HPLC.

3.1.4 Isolierung von Einzelsubstanzen aus dem EtOAc-Extrakt

3.1.4.1 Fraktionierung des EtOAc-Extraktes mittels Sephadex LH-20 Säulenchromatographie

Um Einzelsubstanzen aus dem EtOAc-Extrakt zu isolieren, wurde zunächst mittels GPC an einer Sephadex LH-20 Säule grob vorfraktioniert (2.1.8.1, S.31). Sephadex LH-20 ist ein quervernetztes, hydroxypropyliertes Dextran Gel, welches Analyten durch größenausschluss- und verteilungschromatographische Mechanismen trennt. Bei dieser Vorfraktionierung ergaben sich 13 Fraktionen, die im Übersichts-DC (Abbildung 13) dargestellt sind. Die ersten vier Fraktionen (S1-S4) enthielten eine Vielzahl an Verbindungen, die sich nur mit AS anfärben ließen. Flavonoide eluierten vor allem in der Fraktion S5, die mengenmäßig auch den größten Teil des EtOAc-Extraktes ausmacht (12,95 g, 67,5 %). Erkennbar sind die Flavonoide durch NRM-Färbung, wobei ihre gelbe Farbe intensiviert wird. Ab Fraktion S6 eluierten vor allem Proanthocyanidine. Diese lassen sich durch VH-Derivatisierung rot anfärben. Die unterschiedlichen R_f -Werte deuteten auf unterschiedliche Polymerisierungsgrade hin. Dabei sinken die R_f -Werte mit steigendem Polymerisierungsgrad, bis schließlich keine definierten Banden sondern nur noch „Schmier-Banden“ nachzuweisen sind (S11-S13).

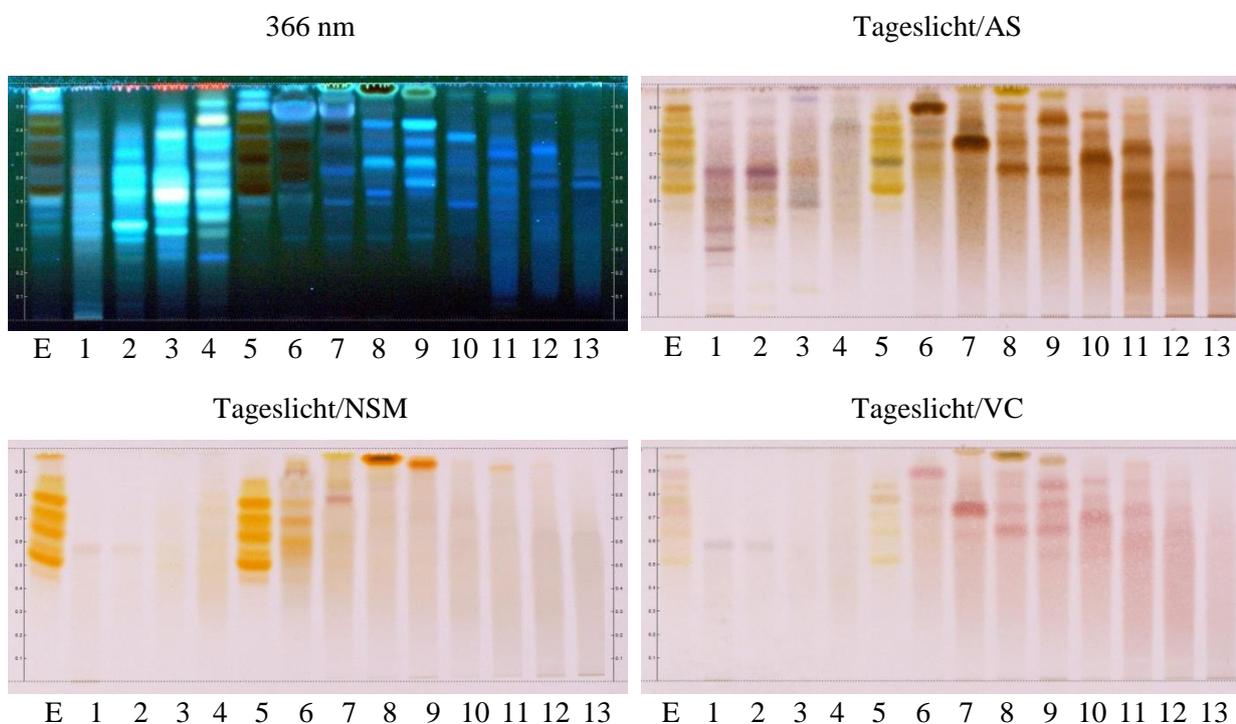


Abbildung 13 Übersichts-DC der generierten Fraktionen nach der Chromatographie des EtOAc-Extraktes an Sephadex LH-20; E: EtOAc-Extrakt, S1-13 (1-13); Detektion bei 366 nm (**oben links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit AS (**oben rechts**), nach Derivatisierung mit NSM (**unten links**) und nach Derivatisierung mit VH (**unten rechts**). Konzentration: 25 mg/ml; Auftragsmenge: 5 µl; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

3.1.4.1.1 Fraktionierung von S1

Fraktion S1 wurde mittels GPC an MCI-Gel[®] CHP20P weiter aufgetrennt (vgl. 2.1.8.3.1, S.34). Bei diesem Gel handelt es sich, wie beim Diaion-HP-20, um ein Divinyl-benzol-Polymer, allerdings mit einer geringeren Partikelgröße (75-150 µm). Es wurden 22 neue Fraktionen (S1M1-22) generiert, die im Übersichts-DC (Abbildung 14) abgebildet sind. Aus Fraktion S1M4 wurden mittels präparativer HPLC (vgl. 2.1.8.5.142) zwei Peaks isoliert. Aus diesen beiden Peaks konnten durch einen weiteren präparativen HPLC Schritt (vgl. 2.1.8.5.2, S.43 und 2.1.8.5.3, S.44) S1M4H1H1 (**96, 97**) und S1M4H2H1 (**90**) isoliert werden. Aus der Fraktion S1M8 wurde mit Hilfe einer präparativen HPLC (vgl. 2.1.8.5.4, S.44) S1M8H1 (**91**) erhalten. Die einzelnen Isolierungsschritte sind zur Übersicht im Isolierungsschema (Abbildung 15) dargestellt.

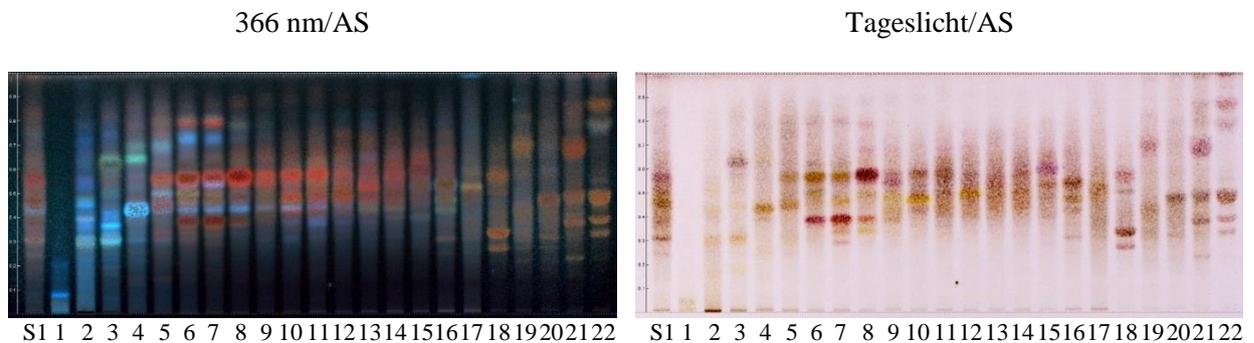


Abbildung 14 Übersichts-DC der generierten Fraktionen nach der GPC der Fraktion S1 an MCI-Gel[®] CHP20P; S1, S1M1-22 (1-22); Detektion bei 366 nm nach Derivatisierung mit AS (**links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit AS (**rechts**). Konzentration: S1: 50 mg/ml, S1M1-22: 25 mg/ml; Auftragungsmenge: 2 µl; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

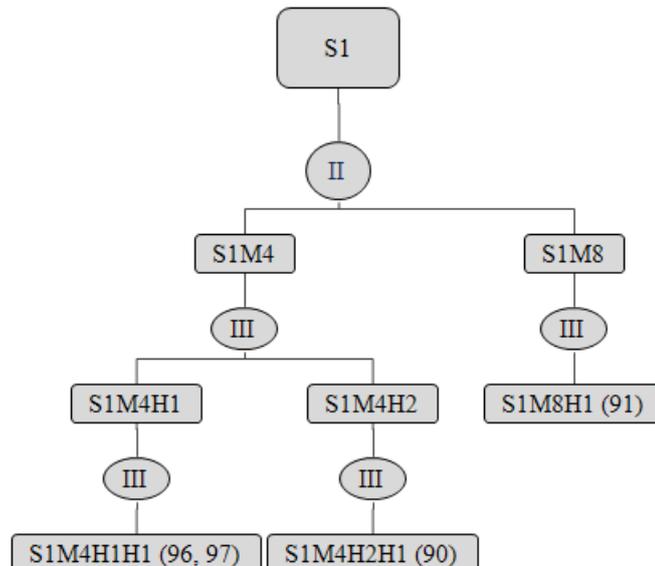


Abbildung 15 Isolierungsschema der aus der Fraktion S1 des EtOAc-Extrakts isolierten Verbindungen; II: GPC an MCI-Gel, III: BP-HPLC.

3.1.4.1.2 Fraktionierung von S2

Fraktion S2 wurde ebenfalls mittels GPC an MCI-Gel[®] CHP20P weiter aufgetrennt (vgl. 2.1.8.3.2, S. 35). Wie im Übersichts-DC (Abbildung 16) zu sehen ist, kamen viele Substanzen zum Vorschein, die in der ursprünglichen Fraktion entweder in zu geringer Konzentration vorlagen oder aufgrund von Überlagerungen nicht sichtbar waren.

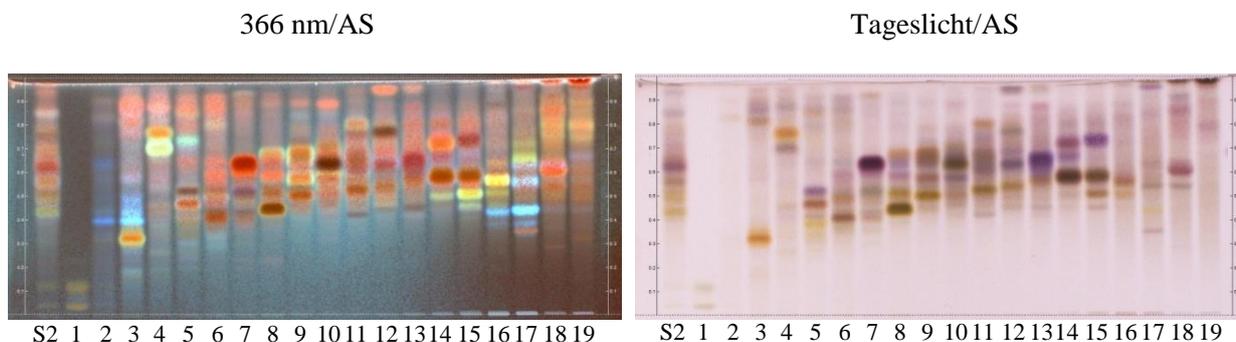


Abbildung 16 Übersichts-DC der generierten Fraktionen nach der GPC der Fraktion S2 an MCI-Gel[®] CHP20P; S2, S2M1-19 (1-19); Detektion bei 366 nm nach Derivatisierung mit AS (**links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit AS (**rechts**). Konzentration: S2M11, S2M12: 50 mg/ml, sonst: 25 mg/ml; Auftragsmenge: S2: 5 µl, S2M11, S2M12: 1 µl, S2M15: 3 µl, sonst 2 µl; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

Mit der präparativen HPLC an der Diolsäule unter Normalphasenbedingungen wurde die Fraktion S2M7 vorfraktioniert (2.1.8.5.5, S.45). Mittels präparativer RP-18-HPLC konnten schließlich S2M7H3H1 (**91, 95**), S2M7H3H2 (**93**) und S2M7H3H3 (**92, 94**) aus S2M7H3 (2.1.8.5.6, S.46) sowie S2M7H4H2 (**93**) und S2M7H4H3 (**94**) aus S2M7H4 (2.1.8.5.7, S.46) isoliert werden. Mit Hilfe der analytischen HPLC Anlage und einer RP-8 Säule wurden aus S2M8 S2M8H3 (**64**), S2M8H4 (**65**), S2M8H5 (**66**), S2M8H6 (**100**), S2M8H7 (**101**) und S2M8H8 (**102**, 2.1.8.5.8, S.47) isoliert. Außerdem wurde die Fraktion S2M9 an der präparativen HPLC unter Normalphasenbedingungen an der Diol Säule vorfraktioniert (2.1.8.5.9, S.48). Aus den erhaltenen Fraktionen S2M9H1, S2M9H2, S2M9H4, S2M9H6 konnten mittels präparativer RP-18-HPLC S2M9H1H1 (**67**), S2M9H2H2 (**103**), S2M9H4H2 (**102**), S2M9H4H3 (**102, 104**), S2M9H5H1 (**105**), S2M9H5H2 (**106**) bzw. S2M9H6H1 (**107**, 2.1.8.5.10, S.48; 2.1.8.5.11, S.49; 2.1.8.5.12, S.50; 2.1.8.5.13, S.50; 2.1.8.5.14, S.50) isoliert werden. Die Fraktion S2M9H7 wurde ebenfalls mit einer präparativen RP-18-HPLC (vgl. 2.1.8.5.15, S.51) aufgetrennt, wobei die Auftrennung der beiden in der Fraktion enthaltenen Diastereomere unzureichend war. Um eine bessere Trennung zu erreichen, wurde die Fraktion S2M9H7H2 an der analytischen HPLC mit der analytischen Biphenylsäule über einen langen Gradienten aufgetrennt (2.1.8.5.16, S.52). Auf diese Weise konnte eine Auftrennung der Diastereomeren S2M9H7H2H1 (**73**) und S2M9H7H2H2 (**74**) erreicht werden. Die Fraktion S2M10 wurde mittels präparativer RP-18-HPLC aufgetrennt (vgl.

2.1.8.5.17 S.52), wobei S2M10H4 (**72**) erhalten wurde. Die einzelnen Isolierungsschritte sind zur Übersicht im Isolierungsschema (Abbildung 17) dargestellt.

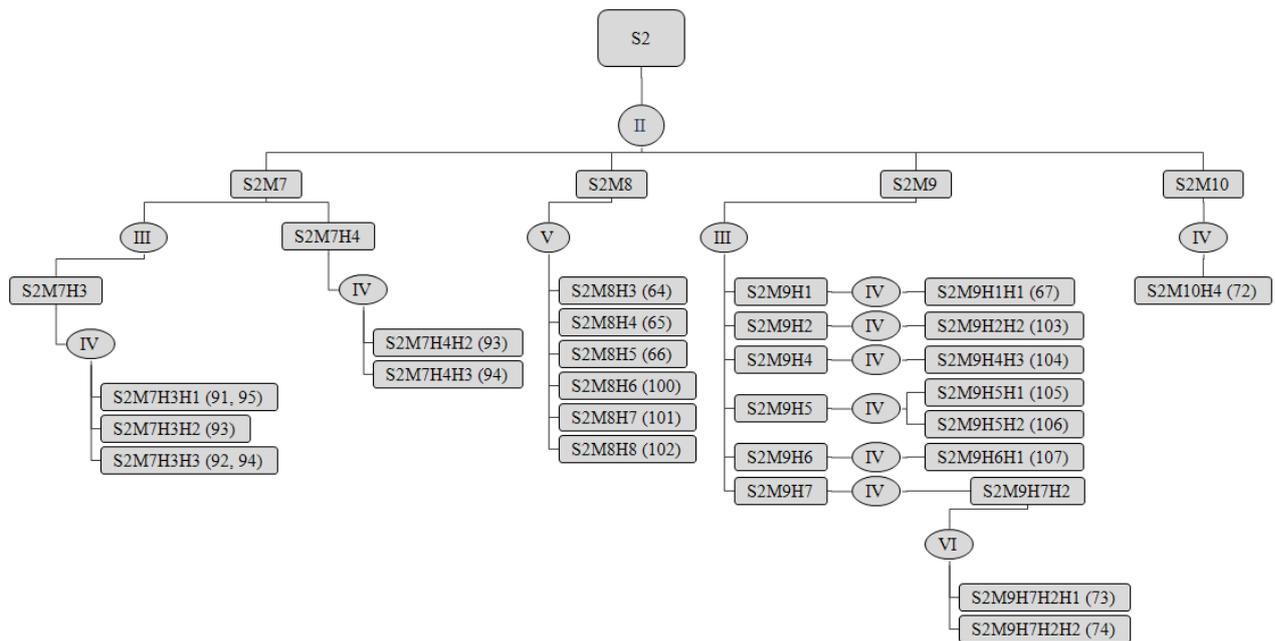


Abbildung 17 Isolierungsschema der aus der Fraktion S2 des EtOAc-Extrakts isolierten Verbindungen; II: GPC an MCI-Gel, III: NP-Diol-HPLC, IV: RP18-HPLC, V: RP8-HPLC, VI: BP-HPLC.

3.1.4.1.3 Fraktionierung von S3

S3 wurde mittels RP-18-MPLC am Flashautomaten vorfraktioniert (vgl. 2.1.8.2, S.32). Dabei ergaben sich zwölf Fraktionen, die wieder ein Einzelsubstanzenpektrum aufwiesen, das aus der ursprünglichen Fraktion aufgrund von geringerer Konzentration und Überlagerungen nicht ersichtlich war (Abbildung 18). Leider waren die Auswaagen der meisten Fraktionen weit unter 100 mg und die Anzahl der enthaltenen Substanzen so groß, dass eine weitere Aufreinigung als wenig zielführend erachtet wurde. Die Mengen der Fraktionen S3F3 (299,6 mg), S3F4 (463,7 mg) und S3F5 (202,6 mg) wurden als ausreichend angesehen, um damit weiter zu arbeiten. S3F1 (160,8 mg) lag ebenfalls in ausreichender Menge vor, allerdings wurden aufgrund der intensiven gelben Bande (R_f 0,1) vor allem hochpolare Substanzen wie Zucker vermutet und diese Fraktion somit für ein weiteres Aufreinigen ebenfalls nicht in Betracht gezogen.

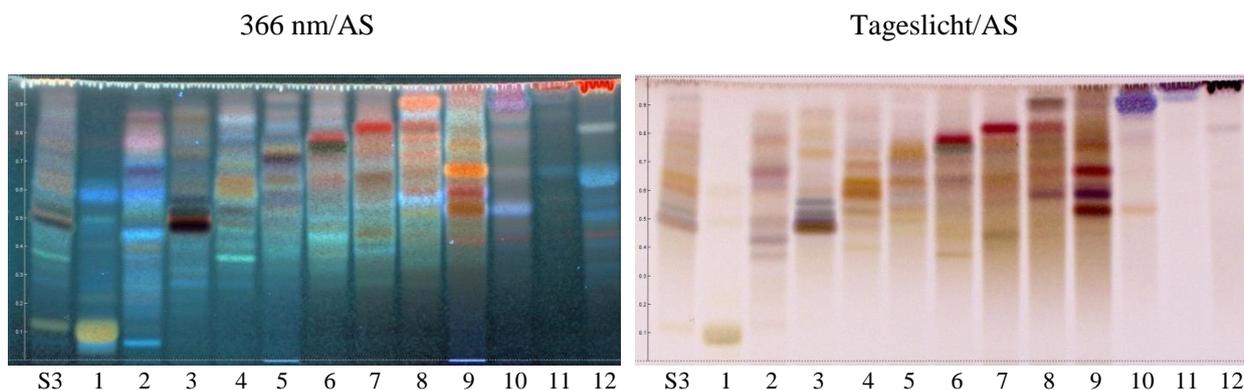


Abbildung 18 Übersichts-DC der generierten Fraktionen nach RP-18-MPLC der Fraktion S3; S3, S3F1-12 (1-19); Detektion bei 366 nm nach Derivatisierung mit AS (**links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit AS (**rechts**). Konzentration: S3F3 und S3F5: 50 mg/ml, S3F4: 100 mg/ml, S3F11: 10 mg/ml, sonst: 25 mg/ml; Auftragsmenge: S3F3, S3F5: 2,5 μ l, S3F4: 1 μ l, S3F11: 12,5 μ l, sonst: 5 μ l; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

Nach der Auftrennung von S3F3 mittels GPC an MCI-Gel[®] CHP20P konnten neun Unterfraktionen generiert werden (2.1.8.3.3, S.37 und Abbildung 19). Dabei waren S3F3M4 (105,9 mg) und S3F3M5 (58,7 mg) in ausreichender Menge vorhanden, um damit mittels präparativer HPLC Einzelsubstanzen isolieren zu können. Aus S3F3M4 konnten, wie unter 2.1.8.5.18 (S.53) beschrieben, unter Normalphasenbedingungen an der Diolsäule S3F3M4H2 (**12**) und S3F3M4H3 (**13**) isoliert werden. S3F3M5 wurde zunächst an der Biphenylsäule unter Umkehrphasenbedingungen (2.1.8.5.19, S.54) vorfraktioniert. Die daraus generierte Fraktion S3F3M5H5 (44,8 mg) wurde erneut an der Biphenylsäule mit ähnlichen Gradientenparametern (2.1.8.5.20, S.55) chromatographiert und schließlich konnten S3F3M5H5H2 (**88**), S3F3M5H5H3 (**109**), S3F3M5H5H4 (**15**) und S3F3M5H5H5 (**14**) isoliert werden.

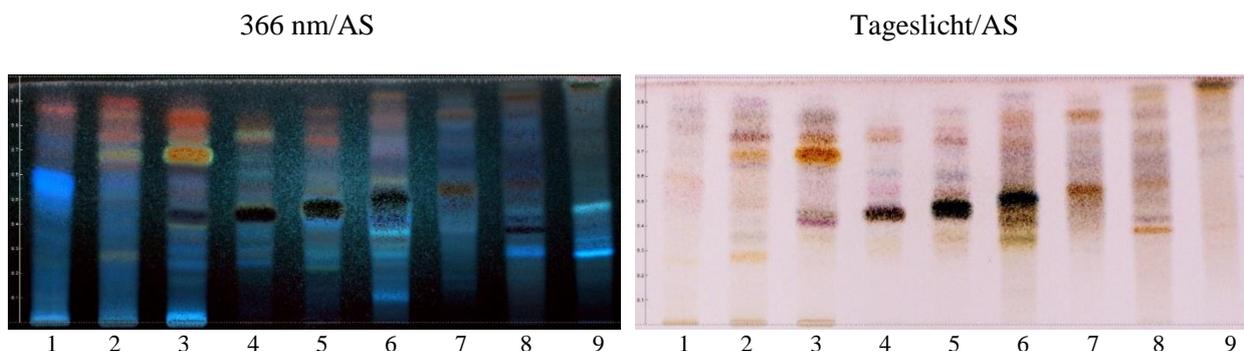


Abbildung 19 Übersichts-DC der generierten Fraktionen nach der GPC der Fraktion S3F3 an MCI-Gel[®] CHP20P; S3F3M1-9 (1-9); Detektion bei 366 nm nach Derivatisierung mit AS (**links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit AS (**rechts**). Konzentration: 25 mg/ml; Auftragsmenge: 5 μ l; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

Durch GPC an MCI-Gel[®] CHP20P (2.1.8.3.4, S.37) konnten neun Unterfraktionen aus S3F4 generiert werden (Abbildung 20). Die Fraktion S3F4M4 (48,6 mg) lag in ausreichender Menge vor, um mittels präparativer RP-18-HPLC (2.1.8.5.21, S.55) S3F4M4H1 (**99**) isolieren zu können. S3F4M5H1 (**67**) und S3F4M5H6 (**108**) konnten aus S3F4M5 (159,3 mg) mit Normalphasen-HPLC an der Diolsäule isoliert werden (2.1.8.5.22, S.56).

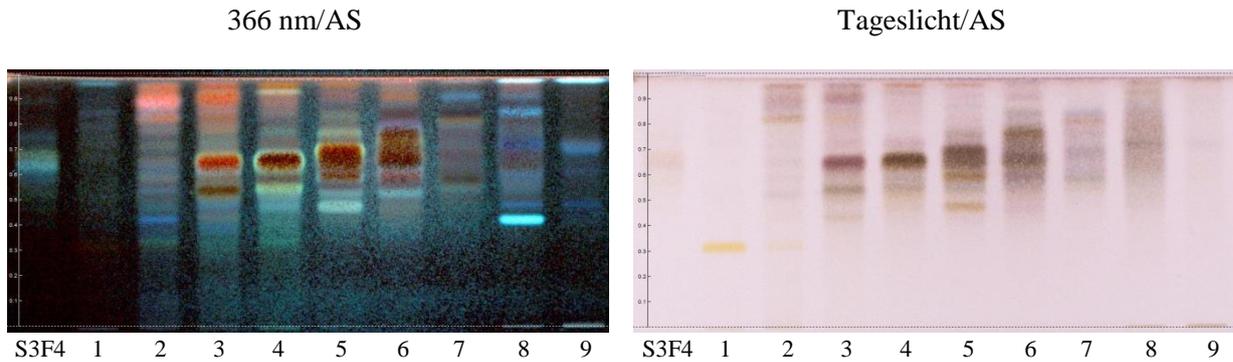


Abbildung 20 Übersicht-DC der generierten Fraktionen nach der GPC der Fraktion S3F4 an MCI-Gel[®] CHP20P; S3F4, S3F4M1-10 (1-10); Detektion bei 366 nm nach Derivatisierung mit AS (**links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit AS (**rechts**). Konzentration: S3F4, S3F4M5: 50 mg/ml, S3F4M4, S3F4M6-8: 25 mg/ml, sonst 12,5 mg/ml; Auftragungsmenge: S3F4, S3F4M5: 1 μ l, S3F4M4, S3F4M6-8: 2,5 μ l, sonst 5 μ l; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

Die Fraktion S3F5 wurde mit Hilfe von MCI-Gel[®] CHP20P (2.1.8.3.5, S.38 und Abbildung 21) in neun Unterfraktionen aufgetrennt. Davon konnte aus S3F5M6 (87,2 mg) an der präparativen HPLC (2.1.8.5.23, S.57) mit der Diolsäule unter Normalphasenbedingungen S3F5M6H1 (**21**) isoliert werden. Die einzelnen Isolierungsschritte sind zur Übersicht im Isolierungsschema (Abbildung 22) dargestellt.

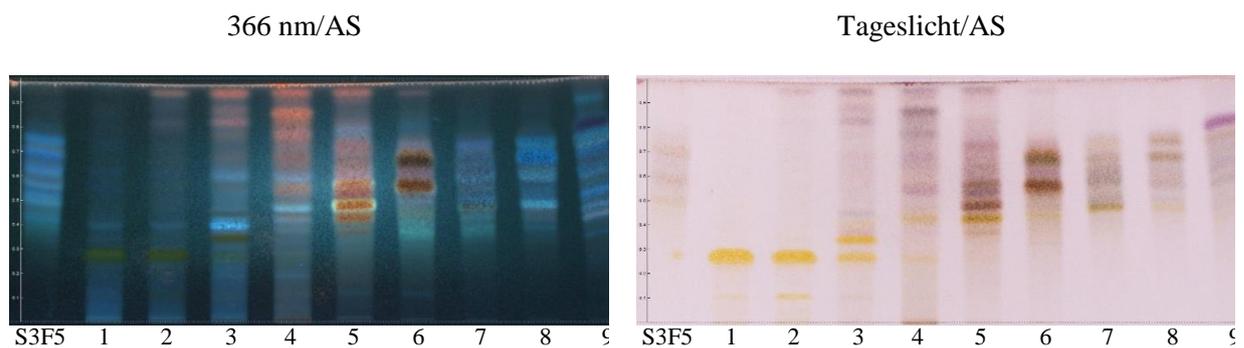


Abbildung 21 Übersicht-DC der generierten Fraktionen nach der GPC der Fraktion S3F5 an MCI-Gel[®] CHP20P; S3F5, S3F5M1-9 (1-9); Detektion bei 366 nm nach Derivatisierung mit AS (**links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit AS (**rechts**). Konzentration: S3F5: 50 mg/ml, S3F5M6-7: 30 mg/ml, S3F5M8-9: 15 mg/ml, sonst 7,5 mg/ml; Auftragungsmenge: S3F5M6-7: 2,5 μ l, S3F5, S3F5M8-9: 5 μ l, sonst 10 μ l; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

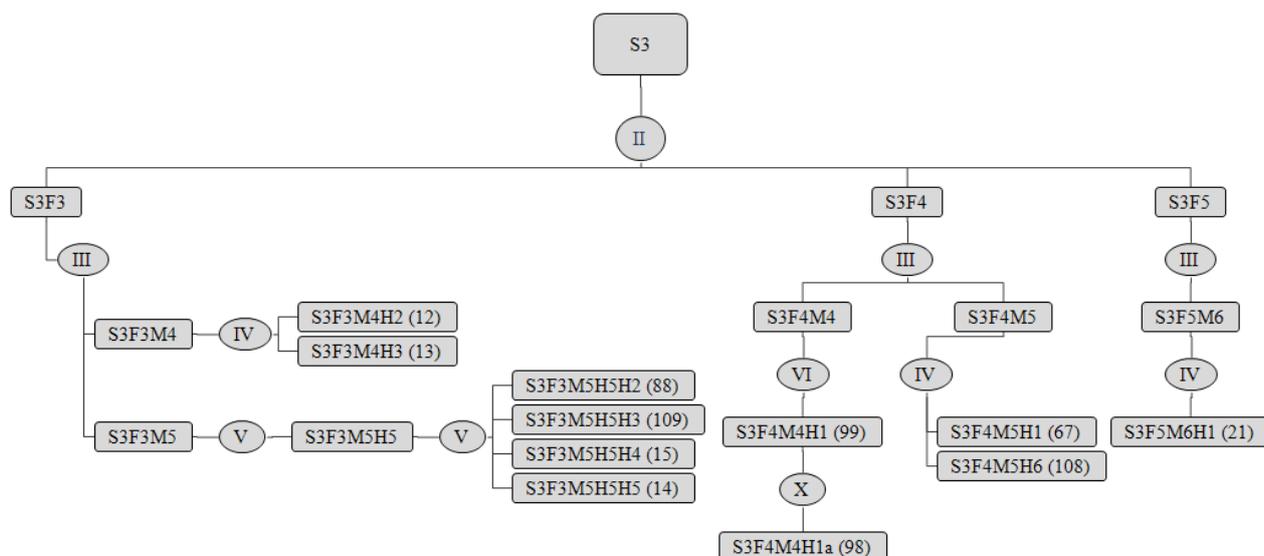


Abbildung 22 Isolierungsschema der aus der Fraktion S3 des EtOAc-Extrakts isolierten Verbindungen; II: RP18 MPLC, III: GPC an MCI-Gel, IV: NP-Diol-HPLC, V: BP-HPLC, VI: RP18-HPLC X: milde alkalische Hydrolyse.

3.1.4.1.4 Fraktionierung von S4

Die Fraktion S4 wurde durch CPC mit *n*-Hexan/EtOAc und MeOH/H₂O (vgl. 2.1.8.4, S.40) weiter aufgetrennt. Dabei konnten zehn neue Unterfraktionen generiert werden (Abbildung 23). Aus der Fraktion S4C3 konnten anschließend mittels präparativer HPLC an der Biphenylsäule (2.1.8.5.24, S.58) S4C3H1 (**17**), S4C3H2 (**18**), S4C3H3 (**16**), S4C3H4 (**19**) und S4C3H5 (**20**) isoliert werden. Die einzelnen Isolierungsschritte sind zur Übersicht im Isolierungsschema (Abbildung 24) dargestellt.

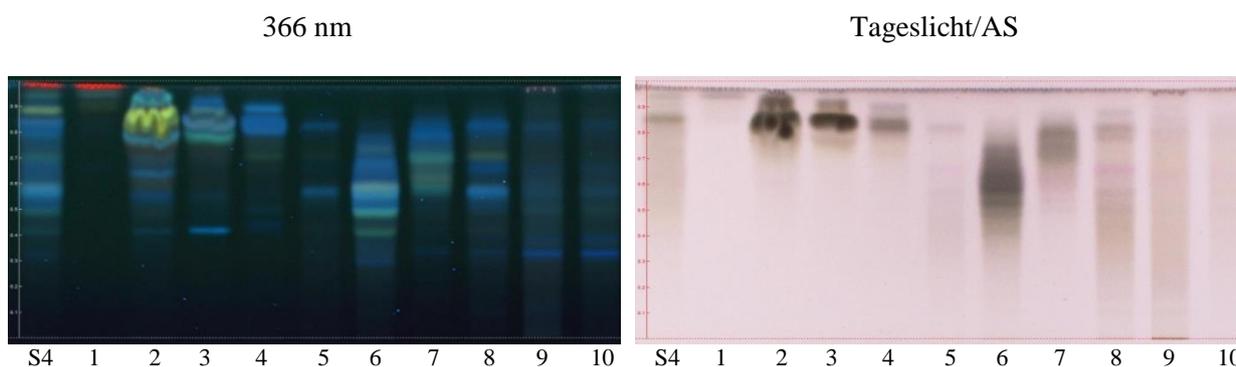


Abbildung 23 Übersichts-DC der generierten Fraktionen nach CPC der Fraktion S4; S4, S4C1-10 (1-10); Detektion bei 366 nm (links) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit AS (rechts). Konzentration: S4: 50 mg/ml, S4C1-10: 25 mg/ml; Auftragsmenge: 5 µl; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

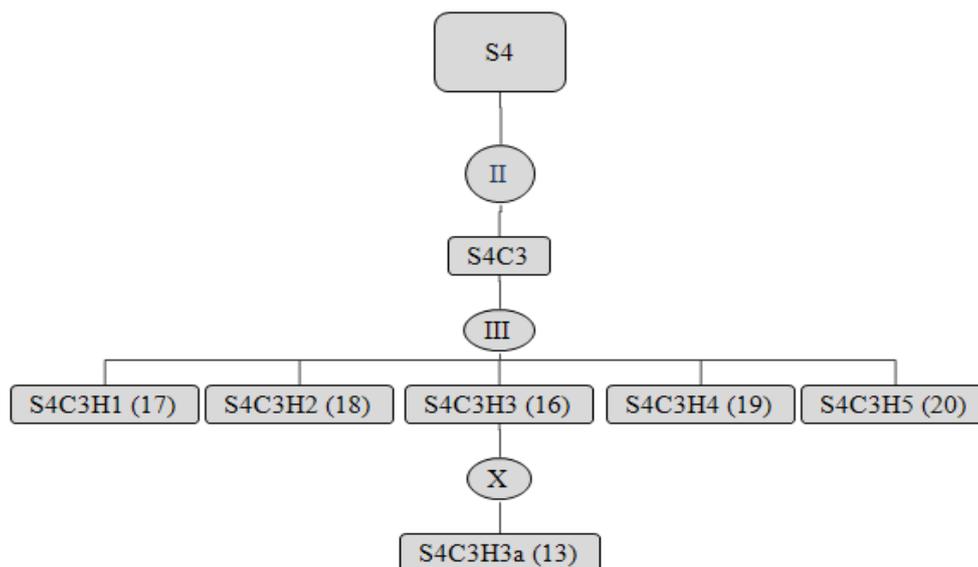


Abbildung 24 Isolierungsschema der aus der Fraktion S4 des EtOAc-Extrakts isolierten Verbindungen; II: CPC, III: BP-HPLC, X: milde alkalische Hydrolyse.

3.1.4.1.5 Fraktionierung von S5

Die Fraktion S5 wurde mittels GPC an MCI-Gel[®] CHP20P weiter aufgetrennt (vgl. 2.1.8.3.6, S.39). So wurden 14 neue Unterfraktionen (Abbildung 25) generiert, wovon fünf für die Isolierung von Einzelsubstanzen weiterbearbeitet wurden. S5M2H4 (**77**), S5M2H5 (**70**, **75**), S5M2H7 (**71a/71b**) und S5M2H8 (**71a/71b**) konnten durch präparative RP-18-HPLC aus der Fraktion S5M2 (71,5 mg) isoliert werden (2.1.8.5.25, S.59). Die Substanzen S5M4H1 (**78**), S5M4H5 (**76**), S5M4H7 (**4**) und S5M4H9 (**5**) konnten ebenfalls durch präparative RP-18-HPLC aus S5M4 (51,5 mg) isoliert werden (2.1.8.5.26, S.59). Eine präparative RP-HPLC der Fraktion S5M5 (217,1 mg) an der Biphenylsäule (2.1.8.5.27, S.60) führte zur Isolierung von S5M5H5 (**5**). Aus einem Aliquot (281,8 mg) der Fraktion S5M7 (2120,2 mg) konnten die Substanzen S5M7H1 (**79**), S5M7H2 (**80**), S5M7H3 (**44**), S5M7H5 (**42**), S5M7H6 (**39**), S5M7H7 (**45**, **68**, **69**), S5M7H8 (**46**), S5M7H9 (**47**), S5M7H10 (**40**), S5M7H11 (**41**), S5M7H12 (**22**), S5M7H13 (**48**), S5M7H14 (**49**), ebenfalls mittels Biphenylsäule (2.1.8.5.28, S.61), isoliert werden. Durch eine ähnliche Methode (2.1.8.5.29, S.62) wurden die Substanzen S5M9H1 (**50**, **54**), S5M9H2 (**49**), S5M9H4 (**51**), S5M9H5 (**52**), S5M9H6 (**36**, **53**), S5M9H7 (**43**), S5M9NS (**54**) aus S5M9 (419,0 mg) isoliert. Die einzelnen Isolierungsschritte sind zur Übersicht im Isolierungsschema (Abbildung 26) dargestellt.

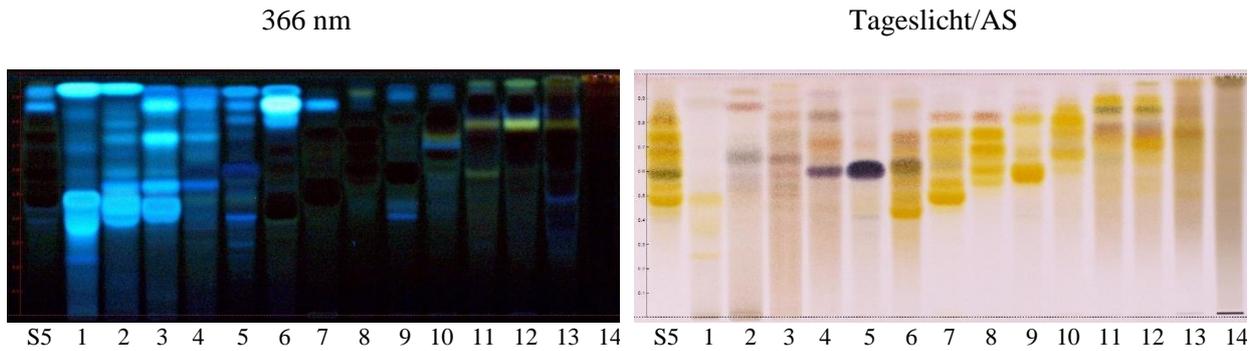


Abbildung 25 Übersichts-DC der generierten Fraktionen nach der GPC der Fraktion S5 an MCI-Gel[®] CHP20P; S5, S5M1-14 (1-14); Detektion bei 366 nm (**links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit AS (**rechts**). Konzentration: S5: 50 mg/ml, S5M1-14: 25 mg/ml; Auftragsmenge: 5 µl; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

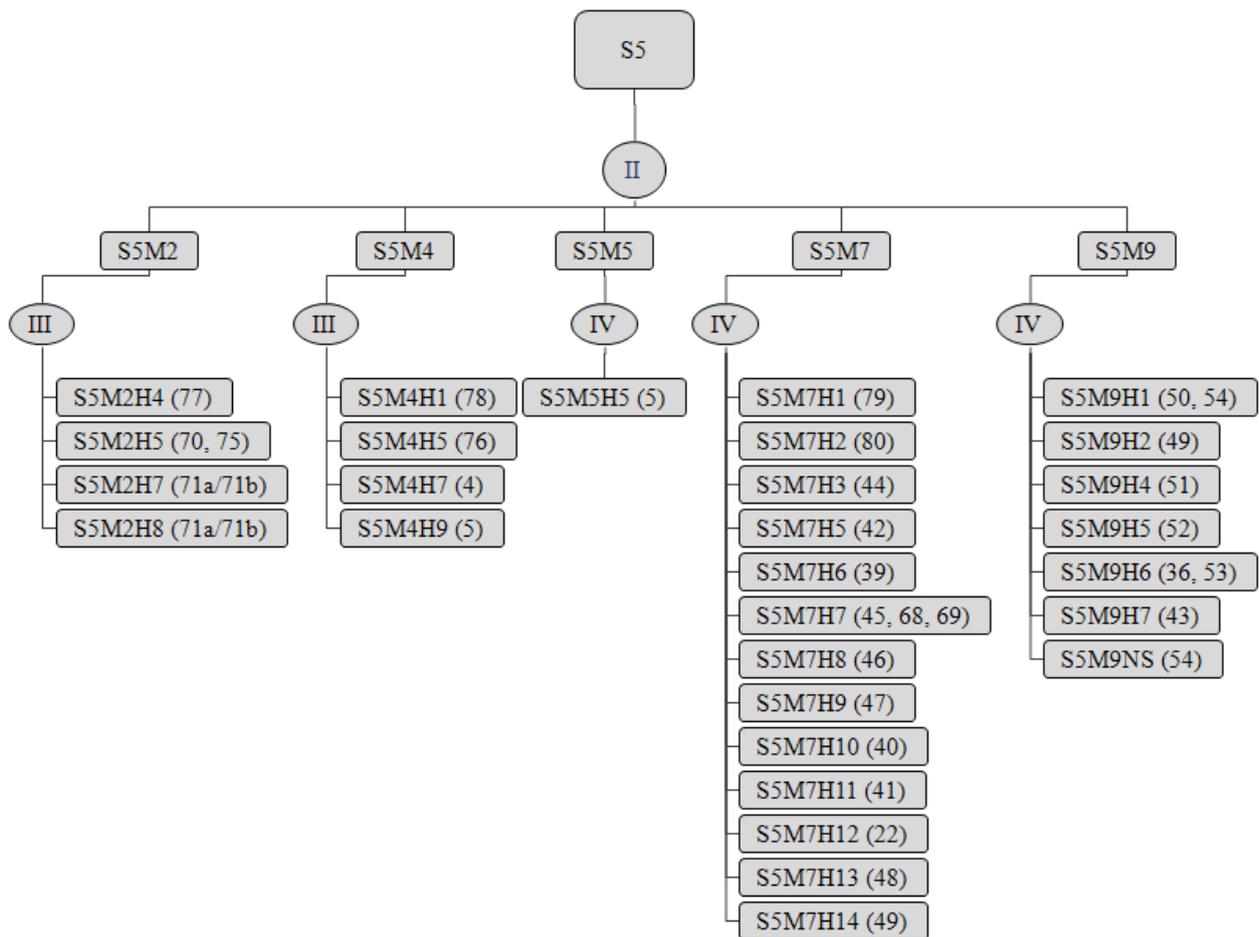


Abbildung 26 Isolierungsschema der aus der Fraktion S5 des EtOAc-Extrakts isolierten Verbindungen; II: GPC an MCI-Gel, III: RP18-HPLC, IV: BP-HPLC.

3.1.5 Isolierung von Einzelsubstanzen aus dem *n*-BuOH-Extrakt

3.1.5.1 Generierung einer Gerbstofffraktion und deren Fraktionierung mittels Sephadex LH-20 Säulenchromatographie

Für die Gerbstoffisolierung war es notwendig, zunächst eine einheitliche, angereicherte Gerbstofffraktion zu generieren, da bereits Gerbstoffe in dem EtOAc-Extrakt (S6-S13) zu finden waren. Zu diesem Zweck wurde eine Gerbstoff-angereicherte Fraktion (SB5, Abbildung 28) aus dem *n*-BuOH-Extrakt durch GPC an Sephadex erzeugt (2.1.9.1, S.64) und diese anschließend mit den Gerbstofffraktionen aus dem EtOAc-Extrakt (S6-S13) vereinigt. Die so neu entstandene Gerbstofffraktion „G“ (5,7 g) wurde dann durch erneute GPC an Sephadex LH-20 aufgetrennt (2.1.9.2, S.65 und Abbildung 29). Wie der Übersichts-DC (Abbildung 29) zu entnehmen ist, eluierten die ersten Proanthocyanidine ab Fraktion G6. Aus den Fraktionen G6, G8, G9, G10 und G11 konnten nach dem Vorfraktionieren mit GPC an MCI-Gel[®] CHP20P und anschließender präparativer RP-18-HPLC einzelne monomere und oligomere Proanthocyanidine sowie ein Juglon-Derivat isoliert werden. Die einzelnen Isolierungsschritte sind zur Übersicht im Isolierungsschema (Abbildung 27) dargestellt.

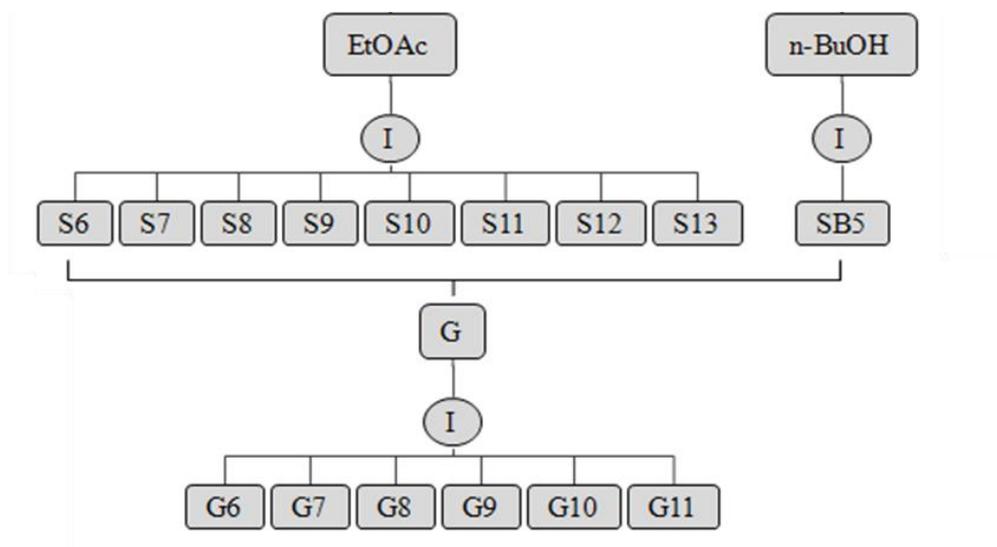


Abbildung 27 Übersicht zur Generierung der Gerbstofffraktion G durch Vereinigung der Fraktionen S6-S13 und SB5. Diese wurden zunächst durch GPC an Sephadex LH-20 generiert. Die Gerbstofffraktion G wurde anschließend erneut durch GPC an Sephadex LH-20 aufgetrennt; I: GPC an Sephadex LH-20.

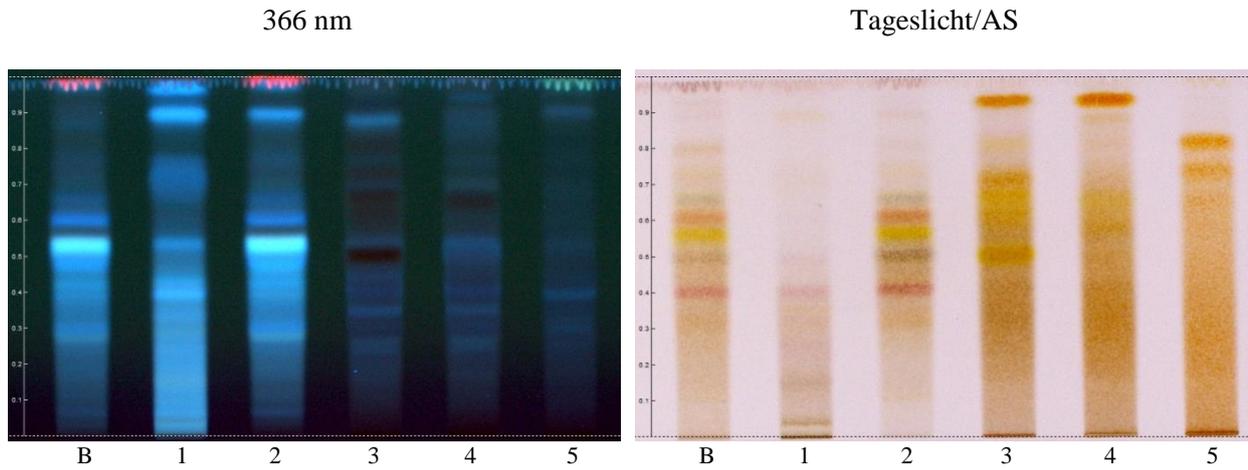


Abbildung 28 Übersicht-DC der generierten Fraktionen nach der Chromatographie des *n*-BuOH-Extrakts an Sephadex LH-20; B: *n*-BuOH-Extrakt, SB1-5 (1-5); Detektion bei 366 nm (**links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit AS (**rechts**). Konzentration: 25 mg/ml; Auftragsmenge: 5 µl; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

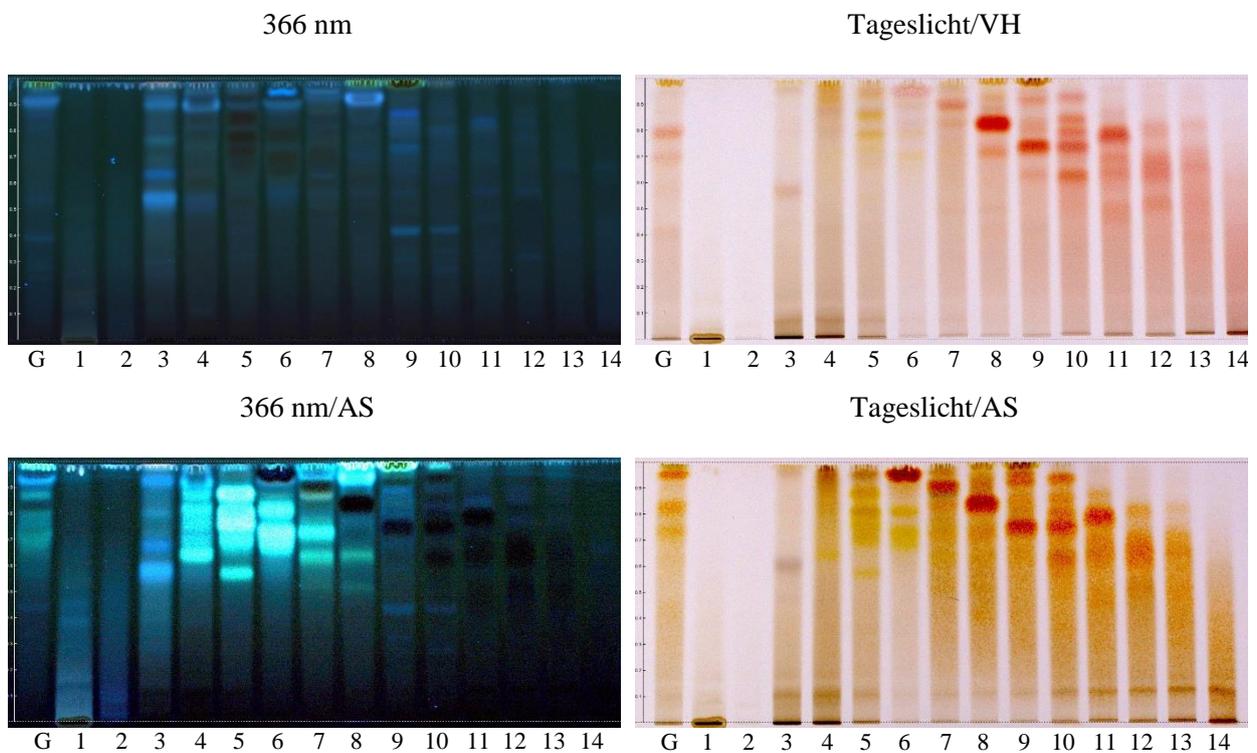


Abbildung 29 Übersicht-DC der generierten Fraktionen nach der Chromatographie Gerbstofffraktion G an Sephadex LH-20; G: Gerbstofffraktion, G1-14 (1-14); Detektion bei 366 nm (**oben links**), bei Tageslicht nach Derivatisierung mit VH (**oben rechts**), bei 366 nm nach Derivatisierung mit AS (**unten links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit AS (**unten rechts**). Konzentration: 25 mg/ml; Auftragsmenge: 5 µl; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

3.1.5.1.1 Fraktionierung von G6

Fraktion G6 (724,8 mg) wurde mittels GPC an MCI-Gel[®] CHP20P weiter aufgetrennt (2.1.9.3.1, S.66). Dabei konnten 13 Unterfraktionen (Abbildung 30) erzeugt werden, wobei zwei monomere Flavan-3-ole G6M5 (**32**) und G6M7 (**33**) schon isoliert vorlagen.

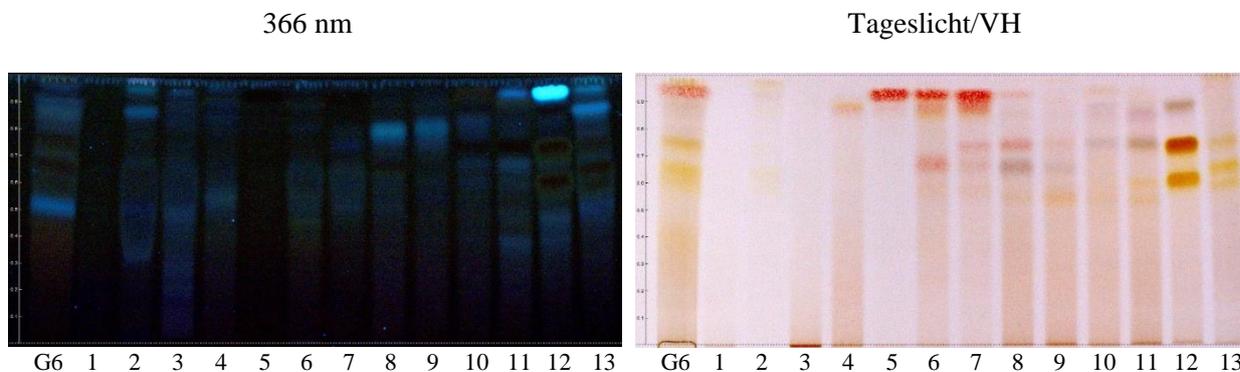


Abbildung 30 Übersicht-DC der generierten Fraktionen nach der GPC der Fraktion G6 an MCI-Gel[®] CHP20P; G6, G6M1-13 (1-13); Detektion bei 366 nm (**links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit VH (**rechts**). Konzentration: 25 mg/ml; Auftragsmenge: G6: 5 μ l, sonst 2 μ l; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

3.1.5.1.2 Fraktionierung von G7

G7 (268,6 mg) wurde mittels präparativer RP-18-HPLC (2.1.9.4.1, S.70) chromatographiert, wobei G7H1 (**31**) isoliert werden konnte. Der Elutionsbereich zwischen 15,0-17,9 min (G7H4) konnte durch einen weiteren Isolierungsschritt an der präparativen HPLC mit der Diolsäule (2.1.9.4.2, S.71) weiter aufgereinigt werden. Dabei wurden G7H4H1 (**37**, **38**) und G7H4H4 (**3**) erhalten.

3.1.5.1.3 Fraktionierung von G8

Fraktion G8 (882,2 mg) wurde mittels GPC an MCI-Gel[®] CHP20P weiter aufgetrennt (2.1.9.3.2, S.67). Dabei konnten elf Unterfraktionen geschnitten werden, wobei aus G8M5 (2.1.9.4.3, S.72) zwei dimere Proanthocyanidine G8M5H1 (**55**) und G8M5H2 (**56**) und aus G8M7 (2.1.9.4.4, S.73) ein dimeres Proanthocyanidin G8M7H3 (**57**) mittels präparativer RP-18-HPLC isoliert werden konnten.

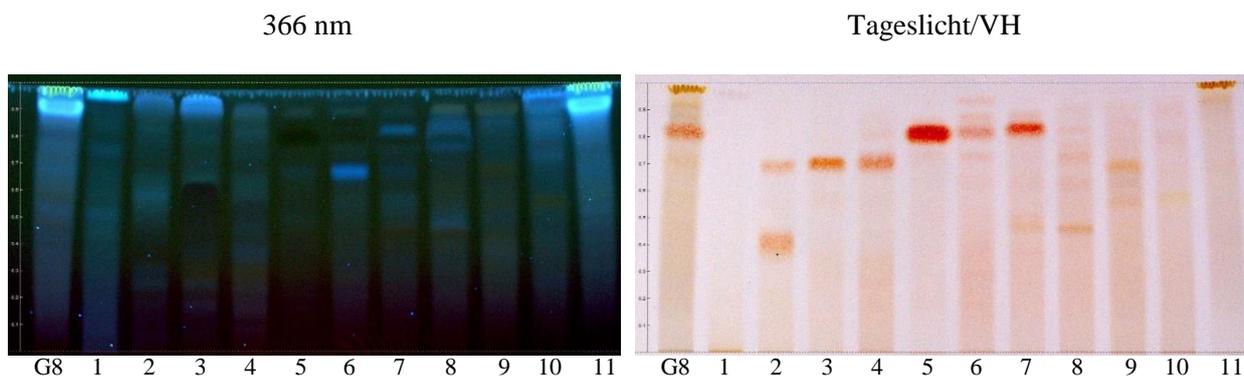


Abbildung 31 Übersicht-DC der generierten Fraktionen nach der GPC der Fraktion G8 an MCI-Gel[®] CHP20P; G8, G8M1-11 (1-11); Detektion bei 366 nm (**links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit VH (**rechts**). Konzentration: 25 mg/ml; Auftragsmenge: G8: 5 µl, sonst 2 µl; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

3.1.5.1.4 Fraktionierung von G9

Fraktion G9 (630,0 mg) wurde mittels GPC an MCI-Gel[®] CHP20P weiter aufgetrennt (2.1.9.3.3, S.67). Dabei konnten zehn Unterfraktionen geschnitten werden, wobei G9M4 (**58**) bereits isoliert vorlag. Mit der präparativen RP-18-HPLC konnten aus der Fraktion G9M6 (2.1.9.4.5, S.73) G9M6H2 (**59**), aus der Fraktion G9M8 (2.1.9.4.6, S.74) G9M8H1 (**62**) und aus der Fraktion G9M9 (2.1.9.4.7, S.75) G9M9H2 (**34**) isoliert werden.

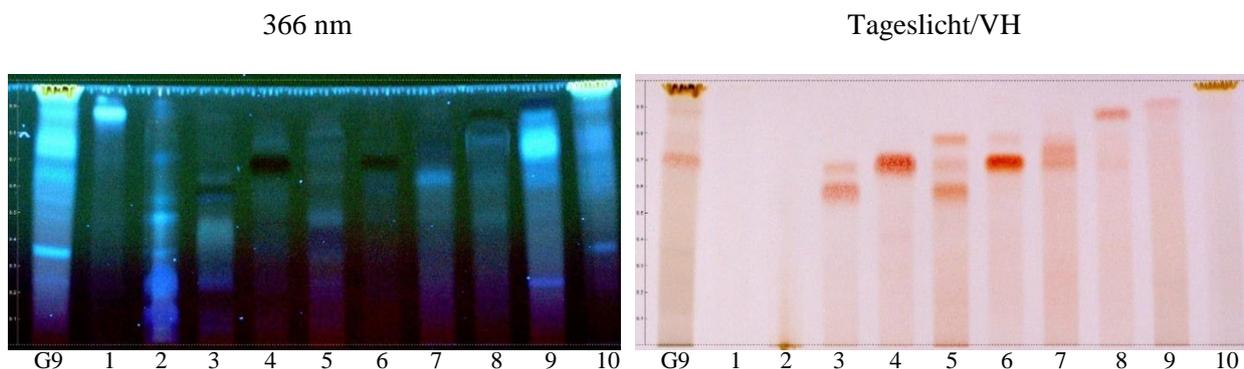


Abbildung 32 Übersicht-DC der generierten Fraktionen nach der GPC der Fraktion G9 an MCI-Gel[®] CHP20P; G9, G9M1-10 (1-10); Detektion bei 366 nm (**links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit VH (**rechts**). Konzentration: 25 mg/ml; Auftragsmenge: G9: 5 µl, sonst 2 µl; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

3.1.5.1.5 Fraktionierung von G10

Fraktion G10 (471,9 mg) wurde mittels GPC an MCI-Gel[®] CHP20P weiter aufgetrennt (vgl. 2.1.9.3.4, S.68). Dabei konnten 13 Unterfraktionen generiert werden, wobei leider nur G10M7 (83,0 mg) genügend Auswaage aufwies, um Einzelsubstanzen in ausreichender Menge für die Strukturaufklärung zu erhalten. Mittels RP-18-HPLC konnten, wie in 2.1.9.4.8 (S.75) beschrieben, G10M7H1 (**60**) und G10M7H2 (**63**) isoliert werden.

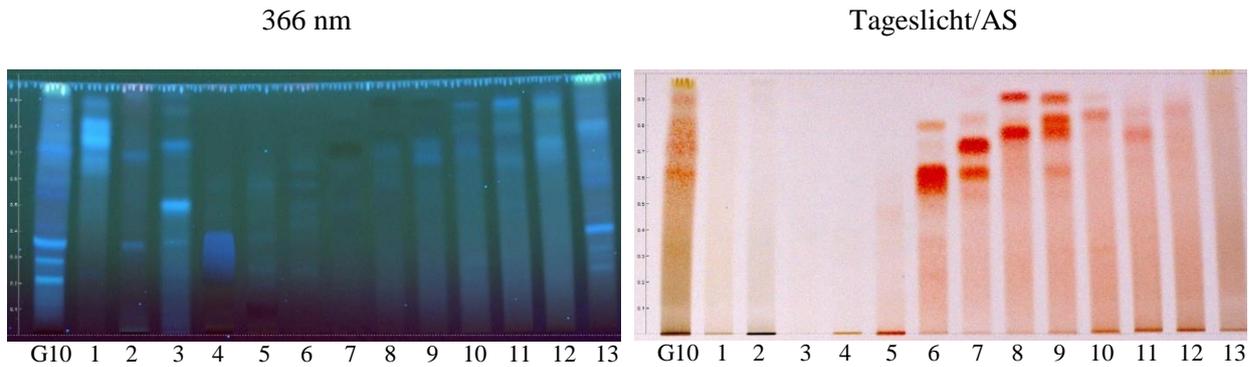


Abbildung 33 Übersichts-DC der generierten Fraktionen nach der GPC der Fraktion G10 an MCI-Gel[®] CHP20P; G10, G10M1-13 (1-13); Detektion bei 366 nm (**links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit VH (**rechts**). Konzentration: 25 mg/ml; Auftragsmenge: G10: 5 µl, sonst 2 µl; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

3.1.5.1.6 Fraktionierung von G11

Fraktion G11 (328,0 mg) wurde mittels GPC an MCI-Gel[®] CHP20P weiter aufgetrennt (2.1.9.3.5, S.69). Dabei konnten zehn Unterfraktionen generiert werden, wovon allerdings nur G11M7 (64,8 mg) ausreichend gut vorgereinigt war und genügend Auswaage besaß, um mit Hilfe einer präparativen RP-18-HPLC (2.1.9.4.9, S.76) G11M7H1 (**61**) zu isolieren.

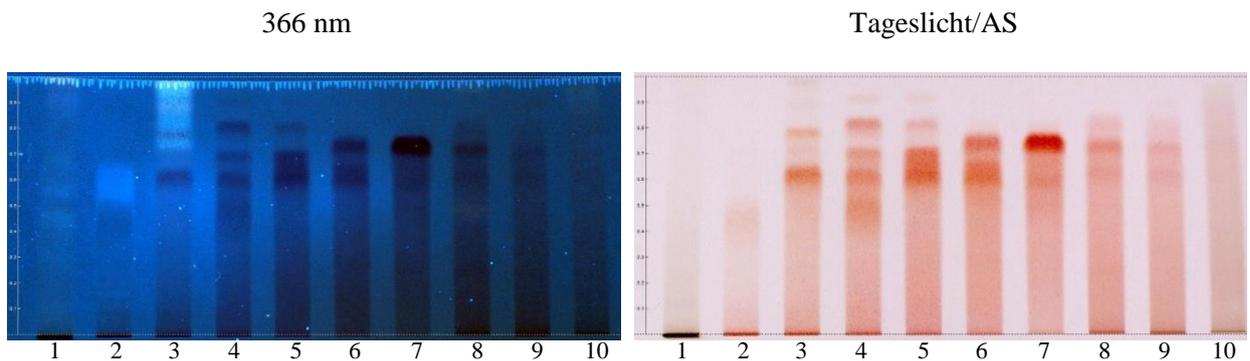


Abbildung 34 Übersichts-DC der generierten Fraktionen nach der GPC der Fraktion G11 an MCI-Gel[®] CHP20P; G11, G11M1-10 (1-10); Detektion bei 366 nm (**links**) und bei Tageslicht nach Derivatisierung mit VH (**rechts**). Konzentration: 25 mg/ml; Auftragsmenge: 5 µl; Fließmittel: EtOAc:H₂O:FA:AA (100:26:11:11).

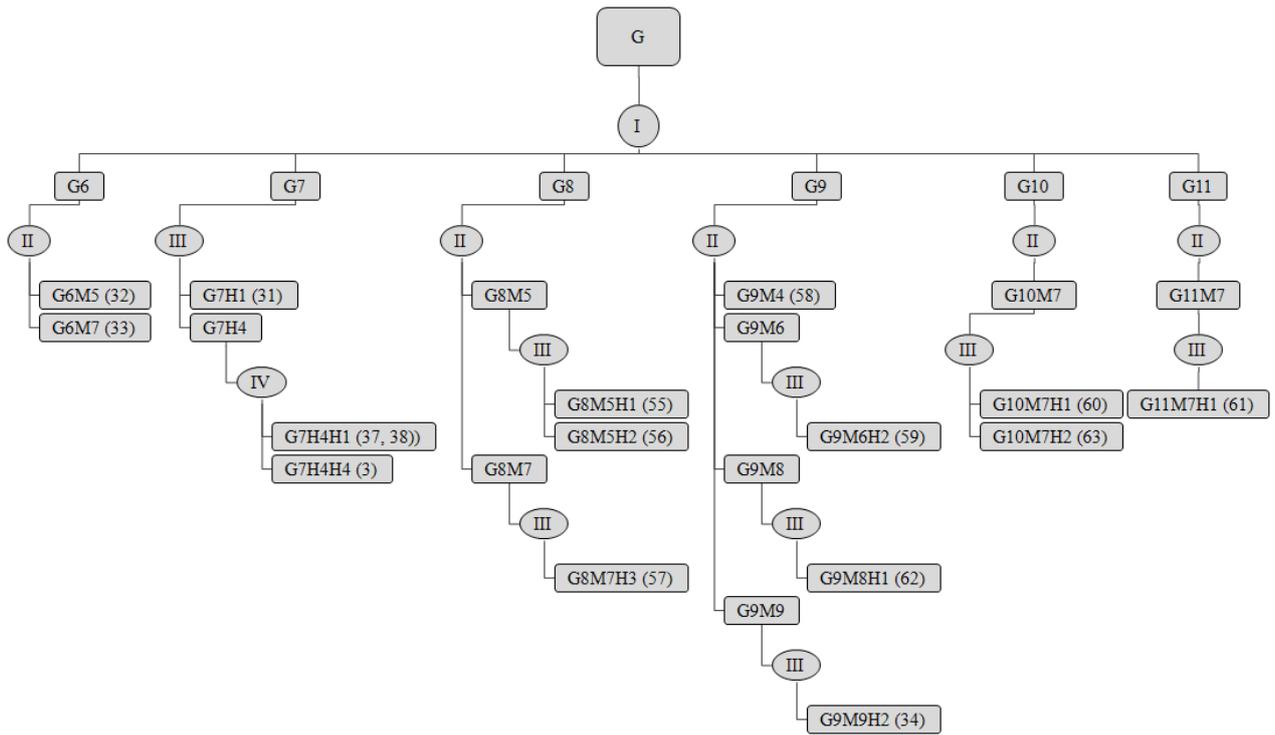


Abbildung 35 Isolierungsschema der aus der Gerbstofffraktion isolierten Verbindungen; I: GPC an Sephadex LH-20, II: GPC an MCI-Gel, III: RP18-HPLC, IV: NP-Diol-HPLC.

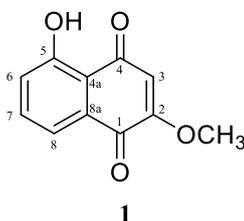
3.2 Strukturaufklärung der isolierten Verbindungen

Im folgenden Kapitel sind die unter 2.1.7-2.1.9 beschriebenen isolierten Verbindungen zusammengefasst. Dabei sind die Bezeichnung der Fraktion bzw. der Fraktionen (falls die entsprechende Verbindung mehrmals isoliert wurde) sowie deren Auswaagen und der Verweis auf den entsprechenden Isolierungsteil angegeben. Des Weiteren sind die gemessenen spektroskopischen und -metrischen Daten aufgeführt. Unter „Bemerkungen“ werden die zum Strukturnachweis benötigten Literaturstellen bzw. die wichtigsten spektroskopischen Daten - die zur Strukturaufklärung relevant waren - kurz diskutiert. Die Substanzen sind grob in phenolische Verbindungen, Terpene und sonstige Verbindungen eingeteilt, wobei die einzelnen Substanzklassen noch weiter unterteilt wurden.

3.2.1 Phenolische Verbindungen

3.2.1.1 Juglone (Naphtochinone)

3.2.1.1.1 2-Methoxyjuglon (1)



Fraktionen: D1+2K6H1 (1,6 mg, 2.1.7.4.3, S.25) und D1+2K7H4 (1,4 mg, 2.1.7.4.4, S.26)

Aussehen: orange-rotes Pulver

UV λ_{\max} : 240 nm, 280 nm, 410 nm

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 205,0497 (berechnet: $C_{11}H_9O_4$, 205,0495)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ_H 6,11 (1H, s, H-3), δ_H 7,28 (1H, dd, $J = 8,4; 1,1$ Hz, H-6), δ_H 7,58 (1H, t, $J = 7,9$ Hz, H-7), δ_H 7,68 (1H, dd, $J = 7,5; 1,1$ Hz, H-8), δ_H 12,23 (1H, s, 5-OH), δ_H 3,92 (3H, s, 2-OCH₃)

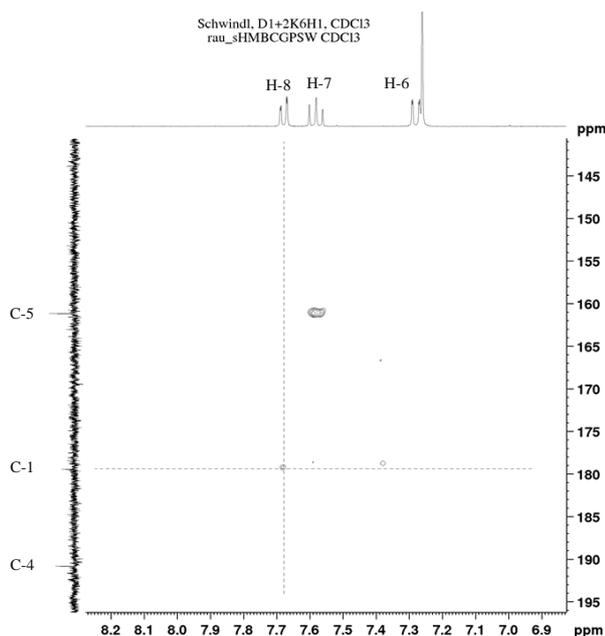
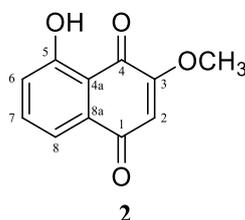


Abbildung 36 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von **1**. Gezeigt ist die $^3J_{\text{HC}}$ Kopplung zwischen H-8 und C-1.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{C} 179,4 (C-1), δ_{C} 161,1 (C-2), δ_{C} 109,5 (C-3), δ_{C} 190,8 (C-4), δ_{C} 114,2 (C-4a), δ_{C} 161,1 (C-5), δ_{C} 125,3 (C-6), δ_{C} 135,5 (C-7), δ_{C} 119,6 (C-8), δ_{C} 131,1 δ_{C} (C-8a), δ_{C} 56,7 (2-O $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Jang et al. (2018), allerdings sind in der Literatur die Protonen H-6 und H-8 falsch zugeordnet, da nur H-8 (δ_{H} 7,68) eine $^3J_{\text{HC}}$ Kopplung mit dem Carbonylkohlenstoff C-1 (δ_{C} 179,4) aufweist (Abbildung 36). Der Abstand für eine $^5J_{\text{HC}}$ Fernkopplung von H-6 zum Carbonylkohlenstoff C-1 ist unwahrscheinlich und konnte auch nicht beobachtet werden.

3.2.1.1.2 3-Methoxyjuglon (**2**)



Fraktion: D1+2K7H5 (2,9 mg, 2.1.7.4.4, S.26)

Aussehen: orange-rotes Pulver

UV λ_{max} : 240 nm, 280 nm, 410 nm

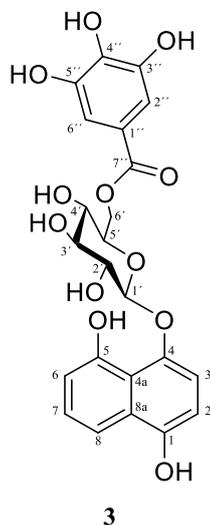
Positive ESI-HRMS: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 205,0496 (berechnet: $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4$, 205,0495)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,24 (1H, s, H-2), δ_{H} 7,27 (1H, dd, $J = 7,7$; 1,9 Hz, H-6), δ_{H} 7,63 (1H, t, $J = 7,8$ Hz, H-7), δ_{H} 7,61 (1H, m, H-8), δ_{H} 3,92 (3H, s, 3-O $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 180,5 (C-1), δ_{C} 110,5 (C-2), δ_{C} 162,8 (C-3), δ_{C} 192,4 (C-4), δ_{C} 115,4 (C-4a), δ_{C} 162,2 (C-5), δ_{C} 125,7 (C-6), δ_{C} 136,6 (C-7), δ_{C} 120,0 (C-8), δ_{C} 132,7 (C-8a), δ_{C} 57,4 (3-O $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Khalafy und Bruce (2002).

3.2.1.1.3 4-O- β -D-[6'-O-(3'',4'',5''-Trihydroxybenzoyl)]-glucopyranosyl-1,4,5-trihydroxynaphtalen (3)



Fraktion: G7H4H4 (8,5 mg, 2.1.9.4.2, S.71)

Aussehen: braunes Pulver

UV λ_{\max} : 280 nm, 325 nm, 340 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -72,6$ (c 1,01 in MeOH)

CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -11,58 (213), 0,95 (227), -1,17 (236), 0,44 (264), 0,69 (343)

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 491,1183 (berechnet: $C_{23}H_{23}O_{12}$, 491,1184)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,47 (1H, d, $J = 8,3$ Hz, H-2), δ_{H} 7,14 (1H, d, $J = 8,4$ Hz, H-3), δ_{H} 6,78 (1H, dd, $J = 7,7; 0,8$ Hz, H-6), δ_{H} 7,24 (1H, t, $J = 8,0$ Hz, H-7), δ_{H} 7,62 (1H, dd, $J = 8,3; 0,8$ Hz, H-8), δ_{H} 4,93 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,56 (1H, dd, $J = 8,4; 8,4$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,50 (1H, dd, $J = 8,8; 8,8$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,47 (1H, dd, $J = 9,1; 9,1$ Hz, H-4'), δ_{H} 3,79 (1H, ddd, $J = 9,3; 7,3; 2,1$ Hz, H-5'), δ_{H} 4,49 (1H, dd, $J = 11,8; 7,2$ Hz, H-6a'), δ_{H} 4,63 (1H, dd, $J = 11,8; 2,1$ Hz, H-6b'), δ_{H} 7,16 (1H, s, H-2''), δ_{H} 7,16 (1H, s, H-6'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 150,5 (C-1), δ_{C} 108,3 (C-2), δ_{C} 113,3 (C-3), δ_{C} 148,6 (C-4), δ_{C} 117,7 (C-4a), δ_{C} 154,7 (C-5), δ_{C} 112,1 (C-6), δ_{C} 127,1 (C-7), δ_{C} 114,6 (C-8), δ_{C} 128,9 (C-8a), δ_{C} 105,3 (C-1'), δ_{C} 75,1 (C-2'), δ_{C} 78,2 (C-3'), δ_{C} 71,9 (C-4'), δ_{C} 76,1 (C-5'), δ_{C} 64,9 (C-

6'), δ_c 121,4 (C-1'), δ_c 110,3 (C-2'), δ_c 146,6 (C-3'), δ_c 140 (C-4'), δ_c 146,6 (C-5'), δ_c 110,3 (C-6'), δ_c 168,2 (C-7')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Joe et al. (1996). Allerdings sind in der Literatur die Werte für C-2 und C-3 falsch zugeordnet. Aufgrund eines NOE-Signals zwischen dem anomeren Proton der Glucose (δ_H 6,47) und dem Proton bei δ_H 7,14 wurde diesem die Position H-3 zugeordnet. Unterstreichen ließ sich die These durch $^3J_{HC}$ -Kopplungen zwischen H-3 und C-4a bzw. H-2 und C-8a im HMBC Experiment (Abbildung 37).

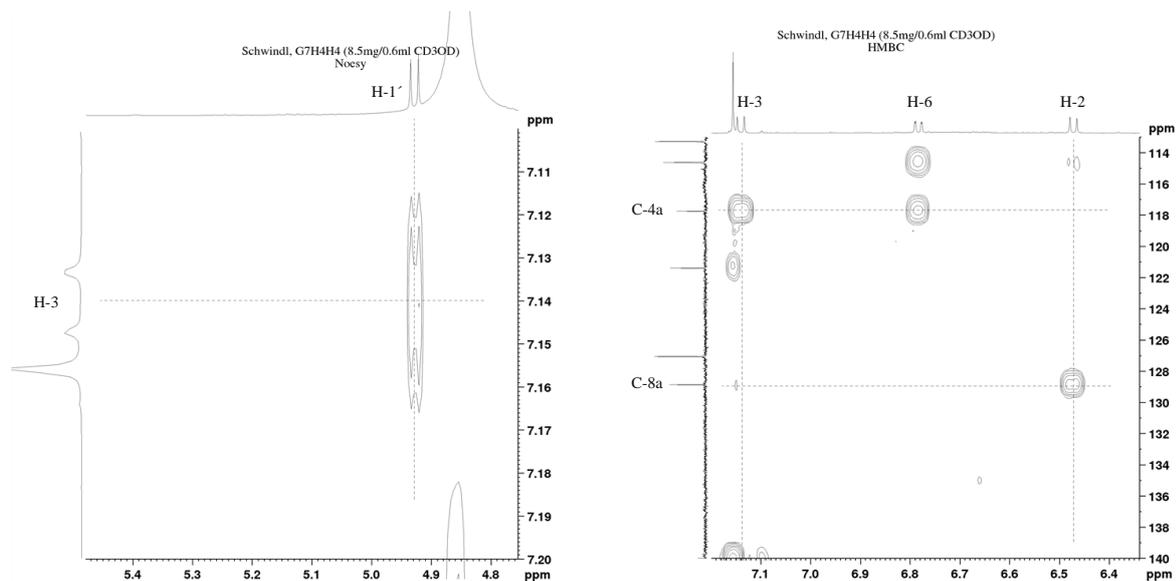
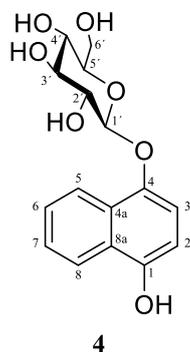


Abbildung 37 Ausschnitte des NOESY- (links) und HMBC- (rechts) Spektrum von **3**. Zu sehen ist die NOE Kopplung zwischen H-3 und H-1' (links) bzw. die $^3J_{HC}$ -Kopplungen zwischen H-3 und C-4a sowie zwischen H-2 und C-8a im HMBC Experiment.

3.2.1.1.4 4-O- β -D-Glucopyranosyl-1,4-dihydroxynaphtalen (**4**)



Fraktion: S5M4H7 (2,9 mg, 2.1.8.5.26, S.59)

Aussehen: braunes Pulver

UV λ_{\max} : 234 nm, 305 nm

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -41,4 \text{ (c } 0,36 \text{ in MeOH)}$$

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 0,66 (201), -2,44 (210), -2,35 (218), -1,45 (225), 0,91 (263)

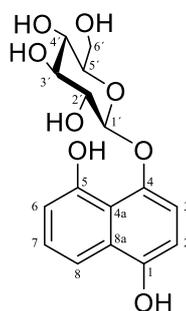
Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 321,0990 (berechnet: $C_{16}H_{17}O_7$, 321,0980)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,70 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-2), δ_{H} 7,09 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-3), δ_{H} 8,12 (1H, dd, $J = 1,9; 7,1$ Hz, H-5), δ_{H} 7,44 (1H, ddd, $J = 1,2; 6,7; 14,1$ Hz, H-6), δ_{H} 7,42 (1H, ddd, $J = 1,3; 6,9; 13,2$ Hz, H-7), δ_{H} 8,32 (1H, dd, $J = 1,5; 7,2$ Hz, H-8), δ_{H} 4,91 (1H, d, $J = 7,9$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,59 (1H, dd, $J = 8,0; 8,9$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,47 (1H, dd, $J = 8,8; 8,8$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,43 (1H, dd, $J = 9,5; 9,5$ Hz, H-4'), δ_{H} 3,41 (1H, dd, $J = 1,8; 4,7$ Hz, H-5'), δ_{H} 3,71 (1H, dd, $J = 5,2; 12,0$ Hz, H-6a'), δ_{H} 3,89 (1H, dd, $J = 1,9; 12,0$ Hz, H-6b')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 147,8 (C-1), δ_{C} 108,1 (C-2), δ_{C} 112,2 (C-3), δ_{C} 149,8 (C-4), δ_{C} 128,5 (C-4a), δ_{C} 123,0 (C-5), δ_{C} 126,6 (C-6), δ_{C} 126,0 (C-7), δ_{C} 123,2 (C-8), δ_{C} 126,9 (C-8a), δ_{C} 103,9 (C-1'), δ_{C} 75,2 (C-2'), δ_{C} 78,2 (C-3'), δ_{C} 71,5 (C-4'), δ_{C} 78,2 (C-5'), δ_{C} 62,6 (C-6')

Bemerkungen: Die $^1\text{H-NMR}$ Daten sind konsistent mit Müller und Leistner (1978). Der Drehwert und das CD-Spektrum werden in der hier vorliegenden Arbeit zum ersten Mal für diese Verbindung beschrieben.

3.2.1.1.5 α -Hydrojuglon 4-glucosid (4-O- β -D-Glucopyranosyl-1,4,5-trihydroxynaphthalen, 5)



(5)

Fraktionen: S5M4H9 (4,2 mg, 2.1.8.5.26, S.59), S5M5H5 (137,8 mg, 2.1.8.5.27, S.60)

Aussehen: braunes Pulver

UV λ_{max} : 225 nm, 310 nm, 326 nm, 341 nm

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -77,8 \text{ (c 1,15 in MeOH)}$$

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 337,0937 (berechnet: $C_{16}H_{17}O_8$, 337,0929)

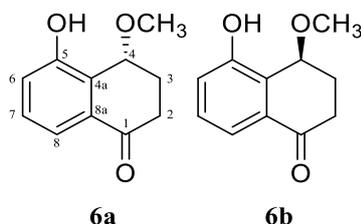
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,70 (1H, d, $J = 8,3$ Hz, H-2), δ_{H} 7,20 (1H, d, $J = 8,3$ Hz, H-3), δ_{H} 6,82 (1H, dd, $J = 7,6; 0,7$ Hz, H-6), δ_{H} 7,26 (1H, dd, $J = 8,0; 8,0$ Hz, H-7), δ_{H} 7,66 (1H, dd, $J = 8,4; 0,6$ Hz, H-8), δ_{H} 4,99 (1H, d, $J = 7,4$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,57 (1H, dd, $J = 8,2; 8,2$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,50 (1H, dd, $J = 8,7; 8,7$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,46 (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,46 (1H, m, H-5'), δ_{H} 3,93 (1H, brd, $J = 11,9$ Hz, H-6a'), δ_{H} 3,75 (1H, dd, $J = 11,7; 3,5$ Hz, H-6b')

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 149,1 (C-1), δ_{C} 107,0 (C-2), δ_{C} 111,6 (C-3), δ_{C} 147,2 (C-4), δ_{C} 153,3 (C-4a), δ_{C} 110,8 (C-5), δ_{C} 125,8 (C-6), δ_{C} 113,3 (C-7), δ_{C} 127,5 (C-8), δ_{C} 116,4 (C-8a), δ_{C} 103,9 (C-1'), δ_{C} 73,7 (C-2'), δ_{C} 76,8 (C-3'), δ_{C} 69,9 (C-4'), δ_{C} 77,2 (C-5'), δ_{C} 61,1 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten und der Drehwert sind konsistent mit Ellendorff et al. (2015) bzw. mit Daglish (1950; $[\alpha]_{\text{D}} = -52,5$).

3.2.1.2 Tetralone

3.2.1.2.1 (4R)- und (4S)-5-Hydroxy-4-methoxy- α -tetralon (6a/6b)



Fraktion: D1+2K7H2 (1,2 mg, 2.1.7.4.4, S.26)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{max} : 215 nm, 260 nm, 320 nm

$$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -1,8 \text{ (c 0,15 in MeOH)}$$

CD (c $2,5 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 0,43 (210), -0,11 (217), 0,22 (239), -0,04 (269), 0,25 (317), 0,17 (342)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 191,0713 (berechnet: $C_{11}H_{11}O_3$, 191,0714)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,46 (1H, m, H-2a), δ_{H} 2,91 (1H, m, H-2b), δ_{H} 2,07 (1H, m, H-3a), δ_{H} 2,46 (1H, m, H-3b), δ_{H} 4,91 (1H, t, $J = 3,3$ Hz, H-4), δ_{H} 7,07 (1H, dd, $J = 8,2; 1,0$ Hz, H-6), δ_{H} 7,27 (1H, t, $J = 7,9$ Hz, H-7), δ_{H} 7,45 (1H, dd, $J = 7,7; 0,8$ Hz, H-8), 3,43 (3H, s, 4-OCH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 200,8 (C-1), δ_{C} 33,6 (C-2), δ_{C} 27,7 (C-3), δ_{C} 70,4 (C-4), δ_{C} 130,1 (C-4a), δ_{C} 157,0 (C-5), δ_{C} 121,6 (C-6), δ_{C} 130,4 (C-7), δ_{C} 118,8 (C-8), δ_{C} 134,3 (C-8a), δ_{C} 57,1 (4-OCH₃)

Bemerkungen: Da es sich hier um ein Enantiomergemisch handelt, wurde mittels chiraler HPLC eine analytische Enantiomerentrennung vorgenommen (2.1.10, S.77). Wie in Abbildung 38 zu sehen ist, lag ein Enantiomer (t_{R} : 28,1 min) zu ~ 54 %, das andere (t_{R} : 42,4 min) zu ~ 46 % vor. Beim Vergleich des gemessenen Drehwertes mit den Literaturdaten (Machida et al. 2005, 4S: $[\alpha]_{\text{D}} = 50,0$; 4R: $[\alpha]_{\text{D}} = -50,0$) kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem in leichtem Überschuss vorliegendem Enantiomer um das 4R Enantiomer handelt. Außerdem ist im CD-Spektrum ein negativer und ein positiver Cotton-Effekt bei 217 nm bzw. 342 nm sichtbar, was auf einen Überschuss des 4R-Enantiomers hindeutet (Machida et al. 2005). Die NMR Daten sind ebenfalls konsistent mit Machida et al. (2005).

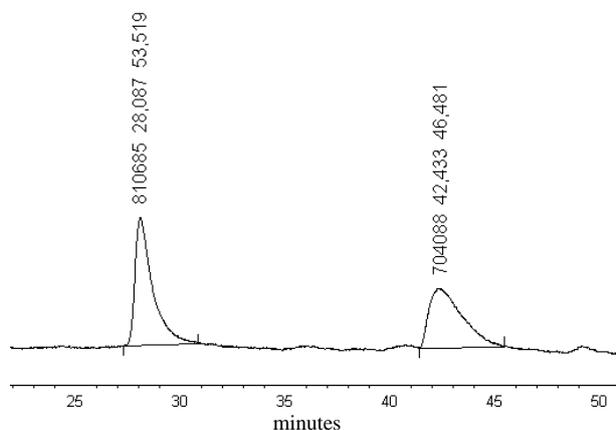
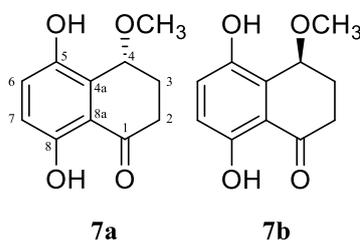


Abbildung 38 Chromatogrammausschnitt der Trennung der Enantiomere **6a/6b** bei 250 nm; Methode vgl. 2.1.10, S.77.

3.2.1.2.2 (4R)- und (4S)-5,8-Dihydroxy-4-methoxy- α -tetralon (**7a/7b**)



Fraktion: D1+2K7H3 (1,3 mg, 2.1.7.4.4, S.26)

Aussehen: braunes Pulver

UV λ_{\max} : 225 nm, 265 nm, 370 nm

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 207,0665 (berechnet: $C_{11}H_{11}O_4$, 207,0663)

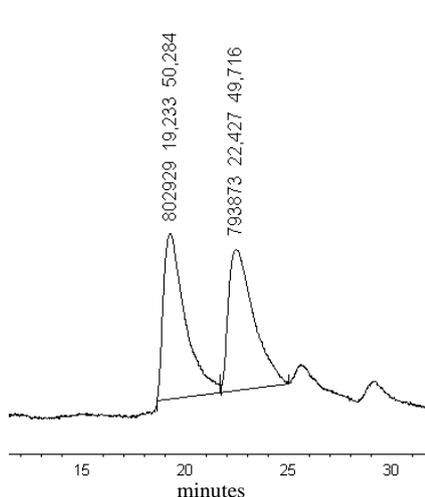


Abbildung 39 Chromatogrammausschnitt der Trennung der Enantiomere **7a/7b** bei 250 nm; Methode vgl. 2.1.10, S.77.

1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 2,48 (1H, dq, $J = 17,6$; 2,3 Hz, H-2a), δ_H 2,97 (1H, m, H-2b), δ_H 2,05 (1H, tq, $J = 13,8$; 2,4 Hz, H-3a), δ_H 2,41 (1H, m, H-3b), δ_H 4,89 (1H, t, $J = 2,9$ Hz, H-4), δ_H 6,77 (1H, d, $J = 8,9$ Hz, H-6), δ_H 7,07 (1H, d, $J = 8,9$ Hz, H-7), δ_H 3,4 (3H, s, 4-OCH₃)

^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_C 206,7 (C-1), δ_C 33,7 (C-2), δ_C 27,8 (C-3), δ_C 70,3 (C-4), δ_C 116,7 (C-4a), δ_C 148,5 (C-5), δ_C 119,2 (C-6), δ_C 126,4 (C-7), δ_C 157 (C-8), δ_C 127,7 (C-8a), δ_C 57,0 (4-OCH₃)

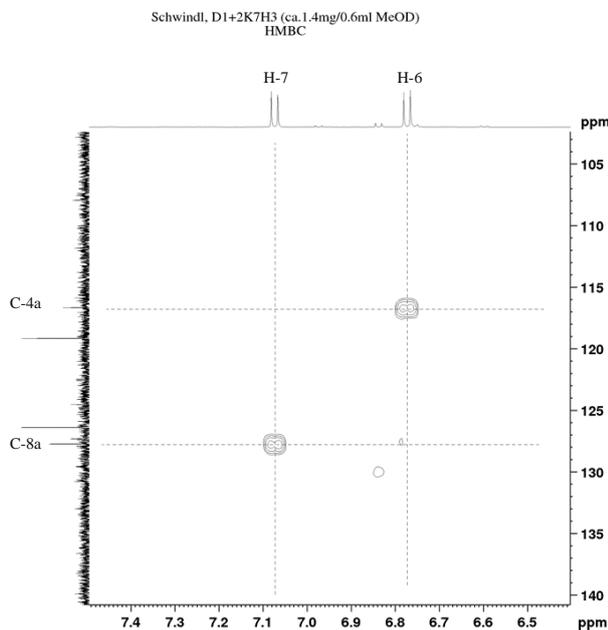
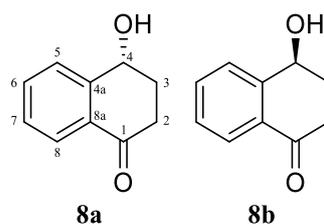


Abbildung 40 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von **7a/7b**. Gezeigt sind die $^3J_{HC}$ Kopplungen zwischen H-6 und C-4a bzw zwischen H-7 und C-8a.

Bemerkungen: Da es sich hier um ein Enantiomerengemisch handelt, wurde mittels chiraler HPLC eine analytische Enantiomerentrennung vorgenommen (2.1.10, S.77). Wie in Abbildung 39 zu sehen ist, lagen beide Enantiomere (t_R : 19,2 min und 22,4 min) zu annähernd jeweils gleichen Teilen vor. Die NMR Daten sind konsistent mit Machida et al. (2005), wobei in der Literatur die Signale für C-6 und C-7 falsch zugeordnet worden sind. Grund zu dieser Annahme lieferten die $^3J_{HC}$ -Kopplungen zwischen H-6 und C-4a bzw. H-7 und C-8a im HMBC Experiment (Abbildung 40).

3.2.1.2.3 (4R)- und (4S)-4-Hydroxy- α -tetralon (8a/8b)

Fraktionen: D1+2K9H1 (1,6 mg, 2.1.7.4.6, S.28), D1+2K10H2 (4,5 mg, 2.1.7.4.7, S.29)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{\max} : 250 nm, 285 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -19,9$ (c 0,20 in MeOH)

CD (c $2,5 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\varepsilon$ (nm): 0,53 (202), -1,75 (215), -0,28 (255), -0,36 (289)

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 163,0753 (berechnet: $C_{10}H_{11}O_2$, 163,0754)

Positive APCI-MS: $[M+H]^+$ m/z 163,0752 (berechnet: $C_{10}H_{11}O_2$, 163,0754)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{H} 2,96 (1H, dq, $J = 17,3; 4,0$ Hz, H-2a), δ_{H} 2,63 (1H, dq, $J = 17,3; 4,8$ Hz, H-2b), δ_{H} 2,42 (1H, m, H-3a), δ_{H} 2,20 (1H, m, H-3b), δ_{H} 5,00 (1H, q, $J = 4,0$ Hz, H-4), δ_{H} 7,61 (1H, m, H-5), δ_{H} 7,61 (1H, m, H-6), δ_{H} 7,44 (1H, m, H-7), δ_{H} 8,04 (1H, d, $J = 7,7$ Hz, H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{C} 197,3 (C-1), δ_{C} 35,1 (C-2), δ_{C} 32,1 (C-3), δ_{C} 67,9 (C-4), δ_{C} 145,2 (C-4a), δ_{C} 127,0 (C-5), δ_{C} 134,1 (C-6), δ_{C} 128,4 (C-7), δ_{C} 127,2 (C-8), δ_{C} 131,2 (C-8a)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,62* (1H, ddd, $J = 17,4; 9,9; 4,7$ Hz, H-2a), δ_{H} 2,86* (1H, ddd, $J = 17,4; 7,2; 4,5$ Hz, H-2b), δ_{H} 2,11 (1H, m, H-3a), δ_{H} 2,35 (1H, m, H-3b), δ_{H} 4,91 (1H, dd, $J = 8,2; 4,0$ Hz, H-4), δ_{H} 7,64 (1H, m, H-5), δ_{H} 7,64 (1H, m, H-6), δ_{H} 7,41 (1H, ddd, $J = 7,9; 5,8; 2,4$ Hz, H-7), δ_{H} 7,94 (1H, brd, $J = 7,9$ Hz, H-8)

* mit Deuterium ausgetauscht

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 200,0 (C-1), δ_{C} 35,7 (C-2), δ_{C} 33,0 (C-3), δ_{C} 68,2 (C-4), δ_{C} 148,0 (C-4a), δ_{C} 128,6 (C-5), δ_{C} 135,2 (C-6), δ_{C} 129,0 (C-7), δ_{C} 127,6 (C-8), δ_{C} 132,4 (C-8a)

Bemerkungen: Da es sich hier um ein Enantiomergemisch handelt, wurde mittels chiraler HPLC eine analytische Enantiomertrennung vorgenommen

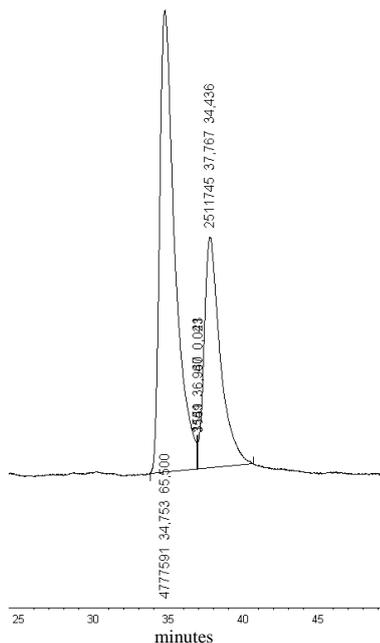
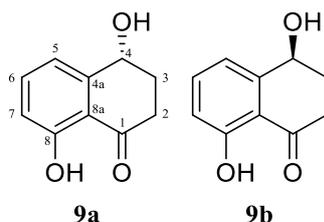


Abbildung 41 Chromatogrammausschnitt der Trennung der Enantiomere **8a/8b** bei 250 nm; Methode vgl. 2.1.10, S.77.

HPLC eine analytische Enantiomertrennung vorgenommen (2.1.10, S.77). Wie in Abbildung 41 zu sehen ist, lag ein Enantiomer (t_R : 34,8 min) zu ~ 66 %, das andere (t_R : 37,8 min) zu ~ 34 % vor. Der Vergleich des gemessenen Drehwertes mit den Literaturdaten (4R: $[\alpha]_D = -35,5$) von Joly und Nair (2001) deutet auf einen Überschuss des 4R Enantiomers hin. Im Gegensatz dazu führte ein Vergleich der CD-spektroskopischen Daten (positiver Cotton-Effect bei 202 nm, negative Cotton-Effekte bei 215 nm, 255 nm und 289 nm) mit den Literaturdaten von Machida et al. (2005) zu dem Schluss, dass es sich eher um einen Überschuss des 4S Enantiomers handelt. Die in $CDCl_3$ gemessenen NMR Daten sind konsistent mit Joly und Nair (2001). Wie bei anderen Tetralonen beobachtet, kommt es bei einer NMR Messung in MeOD zu einem Austausch der Protonen an C-2 mit Deuterium. Die Protonen waren zuvor bei einem 300 MHz 1H -NMR Experiment noch sichtbar, da sie für kürzere Zeit in protischem, deuteriertem Lösungsmittel gelöst waren.

3.2.1.2.4 (R)-(-)-Regiolon und (S)-(+)-Isoscleron ((4R)- und (4S)-4,8-Dihydroxy- α -tetralon, **9a/9b**)



Fraktionen: D1+2K9H2 (16,3 mg, 2.1.7.4.6, S.28), D1+2K10H3 (6,6 mg, 2.1.7.4.7, S.29)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{max} : 260 nm, 335 nm

$[\alpha]_D^{24} = 1,4$ (c 1,63 in MeOH)

CD (c $2,5 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 7,98 (213), -0,69 (232), -2,72 (256)

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 179,0705 (berechnet: $C_{10}H_{11}O_3$, 179,0703)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{H} 2,99 (1H, quint, $J = 17,8; 4,3$ Hz, H-2a), δ_{H} 2,64 (1H, quint, $J = 17,8; 4,3$ Hz, H-2b), δ_{H} 2,18 (1H, m, H-3a), δ_{H} 2,33 (1H, m, H-3b), δ_{H} 4,90 (1H, q, $J = 3,7$ Hz, H-4), δ_{H} 7,01 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-5), δ_{H} 7,48 (1H, t, $J = 8,0$ Hz, H-6), δ_{H} 6,91 (1H, d, $J = 8,4$ Hz, H-7)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{C} 204,3 (C-1), δ_{C} 34,6 (C-2), δ_{C} 31,2 (C-3), δ_{C} 67,7 (C-4), δ_{C} 145,3 (C-4a), δ_{C} 117,7 (C-5), δ_{C} 137,0 (C-6), δ_{C} 117,8 (C-7), δ_{C} 145,9 (C-8), δ_{C} 117,4 (C-8a)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,67* (1H, ddd, $J = 17,8; 9,2; 4,8$ Hz, H-2a), δ_{H} 2,89* (1H, ddd, $J = 17,6; 7,5; 4,6$ Hz, H-2b), δ_{H} 2,10 (1H, m, H-3a), δ_{H} 2,28 (1H, m, H-3b), δ_{H} 4,84** (1H, m, H-4), δ_{H} 7,06 (1H, d, $J = 7,4$ Hz, H-5), δ_{H} 7,50 (1H, t, $J = 8,0$ Hz, H-6), δ_{H} 6,84 (1H, d, $J = 8,3$ Hz, H-7)

* mit Deuterium ausgetauscht, ** überlappt mit Lösungsmittelsignal

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 206,3 (C-1), δ_{C} 37,2 (C-2), δ_{C} 32,4 (C-3), δ_{C} 68,2 (C-4), δ_{C} 148,6 (C-4a), δ_{C} 118,8 (C-5), δ_{C} 137,9 (C-6), δ_{C} 117,7 (C-7), δ_{C} 163,6 (C-8), δ_{C} 116,5 (C-8a)

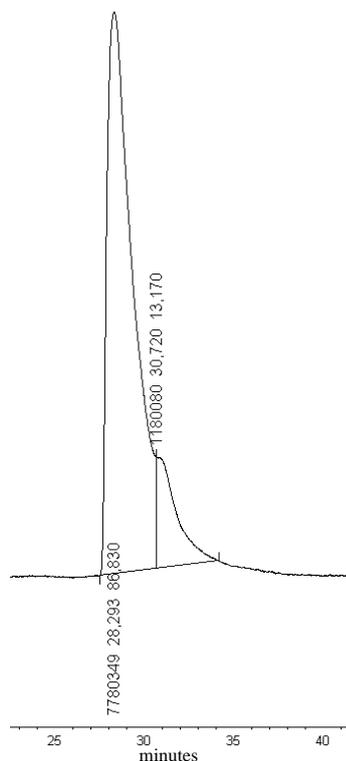
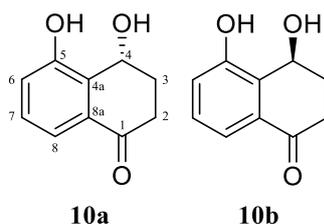


Abbildung 42 Chromatogrammausschnitt der Trennung der Enantiomere von **9a/9b** bei 250 nm; Methode vgl. 2.1.10, S.77.

Bemerkungen: Da es sich hier um ein Enantiomergemisch handelt, wurde mittels chiraler HPLC eine analytische Enantiomertrennung vorgenommen (2.1.10, S.77). Wie in Abbildung 42 zu sehen ist, liegt ein Enantiomer (t_{R} : 28,3 min) in sehr starkem Überschuss zum anderen (t_{R} : 30,7 min) vor. Der Vergleich des gemessenen Drehwertes mit den Literaturdaten (4S: $[\alpha]_{\text{D}} = 24,5$; 4R: $[\alpha]_{\text{D}} = -26,0$) von Machida et al. (2005) deutet auf einen Überschuss des 4S Enantiomers hin, auch wenn der gemessene Drehwert sehr klein ist. Der Vergleich der CD-spektroskopischen Daten (positiver Cotton-Effekt bei 213 nm und negativer Cotton-Effekt bei 256 nm) mit den Literaturdaten von Machida et al. (2005) untermauert die These des Überschusses des 4S Enantiomers. Die in CDCl_3 gemessenen $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren sind konsistent mit den Daten bei Talapatra et al. (1988) und die in MeOD aufgenommenen $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren sind identisch mit den Daten von Kokubun et al. (2003).

3.2.1.2.5 (4R)- und (4S)-4,5-Dihydroxy- α -tetralon (10a/10b)

Fraktionen: D1+2K10H1 (5,2 mg, 2.1.7.4.7, S.29), D1+2K11H1 (1,2 mg, 2.1.7.4.8, S.29)

Aussehen: braunes Pulver

UV λ_{\max} : 220 nm, 260 nm, 320 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -16,6$ (c 0,63 in MeOH)

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 179,0702 (berechnet: $C_{10}H_{11}O_3$, 179,0703)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,24 (1H, m, H-2a), δ_{H} 2,24 (1H, m, H-2b), δ_{H} 2,51 (1H, ddd, $J = 17,1; 5,8; 4,7$ Hz, H-3a), δ_{H} 2,94 (1H, dquart, $J = 17,0; 5,3$ Hz, H-3b), δ_{H} 5,28 (1H, t, $J = 4,4$ Hz, H-4), δ_{H} 7,05 (1H, dd, $J = 7,8; 0,8$ Hz, H-6), δ_{H} 7,24 (1H, t, $J = 7,9$ Hz, H-7), δ_{H} 7,43 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 200,6 (C-1), δ_{C} 34,7 (C-2), δ_{C} 31,8 (C-3), δ_{C} 63,6 (C-4), δ_{C} 118,4 (C-4a), δ_{C} 157,5 (C-5), δ_{C} 122,1 (C-6), δ_{C} 130,0 (C-7), δ_{C} 118,4 (C-8), δ_{C} 133,8 (C-8a)

Bemerkungen: Da es sich hier um ein Enantiomergemisch handelt, wurde mittels chiraler HPLC eine analytische Enantiomerentrennung vorgenommen (2.1.10, S.77). Wie in Abbildung 43 zu sehen ist, lag ein Enantiomer (t_{R} : 9,6 min) zu ~ 73 %, das andere (t_{R} : 16,5 min) zu ~ 27 % vor. Der Vergleich des gemessenen Drehwertes mit dem Literaturdaten (4S: $[\alpha]_{\text{D}} = -30$) von Suzuki et al. (1968) deutet auf einen Überschuss des 4S Enantiomers hin. Die NMR Daten sind konsistent mit Suzuki et al. (1968).

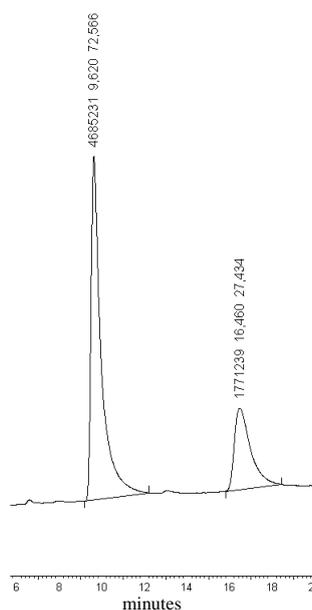
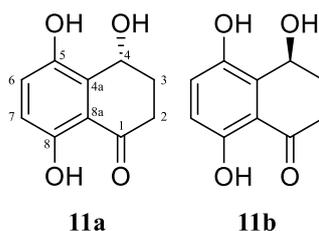


Abbildung 43 Chromatogrammausschnitt der Trennung der Enantiomere von **10a/10b** bei 250 nm; Methode vgl. 2.1.10, S.77.

3.2.1.2.6 (4*R*)- und (4*S*)-4,5,8-Trihydroxy- α -tetralon (11a/11b)

Fraktionen: D1+2K10H2 (4,5 mg, 2.1.7.4.7, S.29), D1+2K11H3 (0,7 mg, 2.1.7.4.8, S.29)

Aussehen: schwarz-braunes Pulver

UV λ_{max} : 240 nm, 290 nm, 370 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 7,1$ (c 0,56 in MeOH)

CD (c $2,5 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -5,05 (211)

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 195,065 (berechnet: $C_{10}H_{11}O_4$, 195,0652)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2.54* (1H, ddd, $J = 17,5; 5,1; 5,1$ Hz, H-2a), δ_{H} 2.98* (1H, ddd, $J = 17,5; 9,3; 6,7$ Hz, H-2b), δ_{H} 2,18 (2H, m, H₂-3), δ_{H} 5,25 (1H, dd, $J = 4,4; 4,4$ Hz, H-4), δ_{H} 7,05 (1H, d, $J = 9,1$ Hz, H-6), δ_{H} 6,74 (1H, d, $J = 8,9$ Hz, H-7)

* mit Deuterium ausgetauscht

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 206,6 (C-1), δ_{C} 33,9 (C-2), δ_{C} 31,3 (C-3), δ_{C} 63,3 (C-4), δ_{C} 129,7 (C-4a), δ_{C} 148,8 (C-5), δ_{C} 126,8 (C-6), δ_{C} 118,6 (C-7), δ_{C} 156,7 (C-8), δ_{C} 116,4 (C-8a)

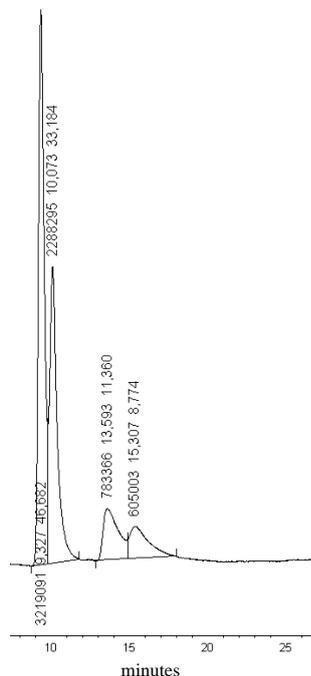
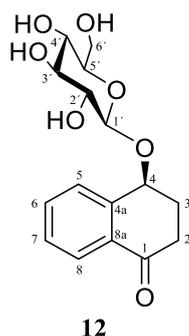


Abbildung 44 Chromatogrammausschnitt der Trennung der Enantiomere von **11a/11b** bei 250 nm; Methode vgl. 2.1.10, S.77.

Bemerkungen: Da es sich hier um ein Enantiomergemisch handelt, wurde mittels chiraler HPLC eine analytische Enantiomertrennung vorgenommen (2.1.10, S.77). Wie in Abbildung 44 zu sehen ist, lag ein Enantiomer (t_{R} : 9,3 min) zu ~ 47 %, das andere (t_{R} : 10,1 min) zu ~ 33 % vor. Ebenfalls ist eine Verunreinigung mit (4*R*)- und (4*S*)-4-Hydroxy- α -tetralon D1+2K9H1 (**8a/8b**) zu sehen. Der Vergleich des gemessenen Drehwertes mit den Literaturdaten (4*S*: $[\alpha]_{\text{D}} = 12,0$) von Liu et al. (2004a) deutet auf einen Überschuss des 4*S* Enantiomers hin. Auch die NMR Daten sind konsistent mit Liu et al. (2004a).

3.2.1.2.7 Juglanosid A ((4S)-4-Hydroxy- α -tetralon 4-O- β -D-glucopyranosid, 12)



Fraktion: S3F3M4H2 (7,9 mg, 2.1.8.5.18, S.53)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{\max} : 250 nm, 291 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -75,4$ (c 0,99 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -4,57 (210), 1,54 (227), -1,84 (248), -1,51 (255), 0,26 (271)

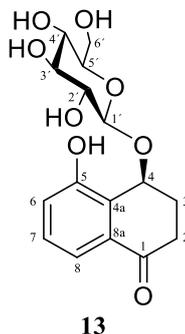
Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 323,1142 (berechnet: $C_{16}H_{19}O_7$, 323,1136)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,59 (1H, ddd, $J = 17,6; 6,7; 4,7$ Hz, H-2a), δ_{H} 3,04 (1H, ddd, $J = 17,7; 9,7; 4,9$ Hz, H-2b), δ_{H} 2,36 (1H, m, H-3a), δ_{H} 2,43 (1H, dddd, $J = 13,4; 9,8; 4,6; 3,6$ Hz, H-3b), δ_{H} 5,10 (1H, dd, $J = 6,2; 3,4$ Hz, H-4), δ_{H} 7,71 (1H, d $J = 7,7$ Hz, H-5), δ_{H} 7,62 (1H, dt, $J = 7,5; 1,4$ Hz, H-6), δ_{H} 7,46 (1H, dt, $J = 7,6; 1,1$ Hz, H-7), δ_{H} 7,97 (1H, dd, $J = 7,8; 1,2$ Hz, H-8), δ_{H} 4,37 (1H, d, $J = 7,7$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,24 (1H, dd, $J = 8,2; 8,2$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,30 (1H, m, H-3'), δ_{H} 3,29 (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,29 (1H, m, H-5'), δ_{H} 3,93 (1H, dd, $J = 11,9; 1,3$ Hz, H-6a'), δ_{H} 3,70 (1H, m, H-6b')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 200,2 (C-1), δ_{C} 35,3 (C-2), δ_{C} 31,4 (C-3), δ_{C} 74,9 (C-4), δ_{C} 143,8 (C-4a), δ_{C} 130,3 (C-5), δ_{C} 134,8 (C-6), δ_{C} 129,8 (C-7), δ_{C} 127,9 (C-8), δ_{C} 133 (C-8a), δ_{C} 103,1 (C-1'), δ_{C} 75,3 (C-2'), δ_{C} 78,2 (C-3'), δ_{C} 71,8 (C-4'), δ_{C} 78,1 (C-5'), δ_{C} 62,9 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten, das CD-Spektrum und der Drehwert sind konsistent mit Liu et al. (2004a, $[\alpha]_{\text{D}} = -77$).

3.2.1.2.8 Juglanosid B ((4*S*)-4,5-Dihydroxy- α -tetralon 4-*O*- β -D-glucopyranosid, 13)



Fraktion: S3F3M4H3 (61,8 mg, 2.1.8.5.18, S.53) und S4C3H3a (2,8 mg, 2.1.12.3, S.81)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{\max} : 220 nm, 256 nm, 317 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -11,9$ (c 1,03 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 6,41 (217), -0,55 (235), 0,29 (239), -0,72 (246), 0,50 (303), -1,41 (338)

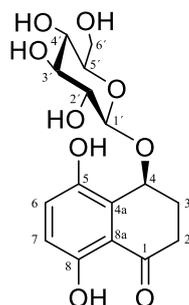
Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 339,1106 (berechnet: $C_{16}H_{19}O_8$, 339,1085)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,48 (1H, dt, $J = 17,2; 3,3$ Hz, H-2a), δ_{H} 3,12 (1H, ddd, $J = 17,5; 13,2; 4,5$ Hz, H-2b), δ_{H} 2,55 (1H, dq, $J = 13,7; 3,7$ Hz, H-3a), δ_{H} 2,19 (1H, ddd, $J = 13,6; 3,5; 3,1$ Hz, H-3b), δ_{H} 5,41 (1H, t, $J = 2,7$ Hz, H-4), δ_{H} 7,10 (1H, dd, $J = 8,0; 1,0$ Hz, H-6), δ_{H} 7,28 (1H, dd, $J = 7,8; 0,7$ Hz, H-7), δ_{H} 7,48 (1H, dd, $J = 7,8; 0,7$ Hz, H-8), δ_{H} 4,60 (1H, d, $J = 7,9$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,18 (1H, m, H-2'), δ_{H} 3,34 (1H, m, H-3'), δ_{H} 3,31 (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,34 (1H, m, H-5'), δ_{H} 3,91 (1H, d, $J = 11,6$ Hz, H-6a'), δ_{H} 3,73 (1H, m, H-6b'),

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 201,3 (C-1), δ_{C} 34,2 (C-2), δ_{C} 30,3 (C-3), δ_{C} 70,0 (C-4), δ_{C} 129,9 (C-4a), δ_{C} 157,1 (C-5), δ_{C} 122,2 (C-6), δ_{C} 130,8 (C-7), δ_{C} 119,2 (C-8), δ_{C} 134,6 (C-8a), δ_{C} 104,1 (C-1'), δ_{C} 75,6 (C-2'), δ_{C} 78,2 (C-3'), δ_{C} 71,8 (C-4'), δ_{C} 78,3 (C-5'), δ_{C} 62,9 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten, das CD-Spektrum und der Drehwert sind konsistent mit Liu et al. (2004a, $[\alpha]_{\text{D}} = -13$).

3.2.1.2.9 Juglanosid D ((4S)-4,5,8-Trihydroxy- α -tetralon 4-O- β -D-gluco-pyranosid, 14)



14

Fraktion: S3F3M5H5H5 (18,4 mg, 2.1.8.5.20, S.55)

Aussehen: braunes Pulver

UV λ_{\max} : 230 nm, 260 nm, 365 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -44,5$ (c 2,30 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 7,55 (214), -2,54 (264), 0,04 (286), -1,13 (332)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 355,1038 (berechnet: $C_{16}H_{19}O_9$, 355,1035)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,47* (1H, m, H-2a), δ_{H} 3,20* (1H, m, H-2b), δ_{H} 2,15 (1H, m, H-3a), δ_{H} 2,49 (1H, m, H-3b), δ_{H} 5,42 (1H, t, $J = 3,0$ Hz, H-4), δ_{H} 7,09 (1H, d, $J = 9,0$ Hz, H-6), δ_{H} 6,79 (1H, d, $J = 9,0$ Hz, H-7), δ_{H} 4,54 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,16 (1H, m, H-2'), δ_{H} 3,32** (1H, m, H-3'), δ_{H} 3,32** (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,32** (1H, m, H-5'), δ_{H} 3,72 (1H, dd, $J = 4,7; 11,9$ Hz, H-6a'), δ_{H} 3,90 (1H, dd, $J = 1,7; 11,7$ Hz, H-6b')

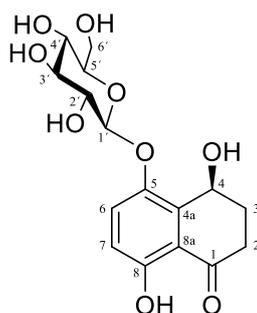
* mit Deuterium ausgetauscht, zuvor allerdings bei 300 MHz sichtbar; ** überlappt mit Lösungsmittelsignal

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 205,7 (C-1), δ_{C} 32,5 (C-2), δ_{C} 28,3 (C-3), δ_{C} 67,7 (C-4), δ_{C} 115,4 (C-4a), δ_{C} 147,2 (C-5), δ_{C} 125,4 (C-6), δ_{C} 118,0 (C-7), δ_{C} 155,7 (C-8), δ_{C} 126,0 (C-8a), δ_{C} 101,9 (C-1'), δ_{C} 73,9 (C-2'), δ_{C} 76,6 (C-3'), δ_{C} 70,2 (C-4'), δ_{C} 76,7 (C-5'), δ_{C} 61,3 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten, das CD-Spektrum und der Drehwert sind konsistent mit Liu et al. (2004a, $[\alpha]_{\text{D}} = -45$). Wie bei anderen Tetralonen beobachtet, kam es bei einer $^1\text{H-NMR}$ Messung in MeOD zu einem Deuteriumaustausch der Protonen an C-2. Die Protonen waren zuvor

bei einem 300 MHz ^1H NMR Experiment noch sichtbar, da sie für kürzere Zeit in deuteriertem Lösungsmittel gelöst waren.

3.2.1.2.10 Juglanosid E ((4S)-4,5,8-Trihydroxy- α -tetralon 5-O- β -D-glucopyranosid, 15)



15

Fraktion: S3F3M5H5H4 (9,2 mg, 2.1.8.5.20, S.55)

Aussehen: beiges Pulver

UV λ_{max} : 224 nm, 260 nm, 334 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -48,7$ (c 0,51 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 0,97 (215), -0,52 (232), 0,14 (238), -0,46 (268), 0,19 (286);

Negative ESI-HRMS: $[\text{M}-\text{H}]^-$ m/z 355,1036 (berechnet: $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_9$, 355,1035)

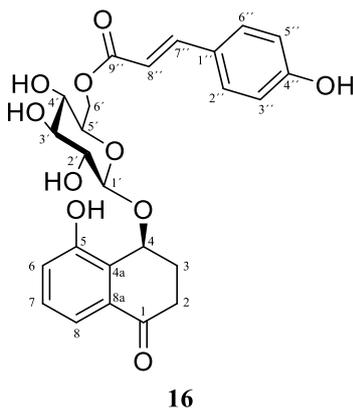
^1H -NMR (400 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,53* (1H, dt, $J = 3,3; 17,5$ Hz, H-2a), δ_{H} 3,06* (1H, ddd, $J = 6,0; 12,2; 17,9$ Hz, H-2b), δ_{H} 2,22 (2H, m, H₂-3), δ_{H} 5,36 (1H, t, $J = 3,2$ Hz, H-4), δ_{H} 7,53 (1H, d, $J = 9,2$ Hz, H-6), δ_{H} 6,87 (1H, d, $J = 9,1$ Hz, H-7), δ_{H} 4,79 (1H, d, $J = 7,6$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,52 (1H, dd, $J = 8,3; 8,3$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,45 (1H, dd, $J = 8,9; 8,9$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,39 (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,39 (1H, m, H-5'), δ_{H} 3,71 (1H, ddd, $J = 2,1; 3,0; 12,1$ Hz, H-6a'), δ_{H} 3,90 (1H, dd, $J = 0,5; 11,1$ Hz, H-6b')

*mit Deuterium ausgetauscht

^{13}C -NMR (100 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 205,1 (C-1), δ_{C} 31,8 (C-2), δ_{C} 28,8 (C-3), δ_{C} 59,9 (C-4), δ_{C} 114,8 (C-4a), δ_{C} 147,5 (C-5), δ_{C} 127,1 (C-6), δ_{C} 117,6 (C-7), δ_{C} 157,7 (C-8), δ_{C} 133,4 (C-8a), δ_{C} 103,1 (C-1'), δ_{C} 74,0 (C-2'), δ_{C} 76,6 (C-3'), δ_{C} 69,9 (C-4'), δ_{C} 77,0 (C-5'), δ_{C} 61,2 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten, das CD-Spektrum und der Drehwert sind konsistent mit Liu et al. (2004a, $[\alpha]_D = -65$). Wie bei anderen Tetralonen beobachtet, kommt es auch hier bei einer ^1H -NMR Messung in MeOD zu einem Deuteriumaustausch der Protonen an C-2. Die Protonen waren zuvor bei einem 300 MHz ^1H NMR Experiment noch sichtbar, da sie für kürzere Zeit in deuteriertem Lösungsmittel gelöst waren.

3.2.1.2.11 Juglanosid J (Juglanosid B 6'-O-E-p-cumarat, 16)



Fraktion: S4C3H3 (72,7 mg, 2.1.8.5.24, S.58)

Aussehen: braunes Pulver

UV λ_{max} (lg ϵ): 220 nm (4,63), 260 nm (4,08), 315 nm (4,48)

$[\alpha]_D^{24} = 11,1$ (c 1,04 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 11,83 (217), 3,27 (301), -2,72 (329)

Negative ESI-HRMS: $[\text{M}-\text{H}]^-$ m/z 485,1467 (berechnet: $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_{10}$, 485,1453)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,44 (1H, dt, $J = 17,3; 3,3$ Hz, H-2a), δ_{H} 3,09 (1H, ddd,

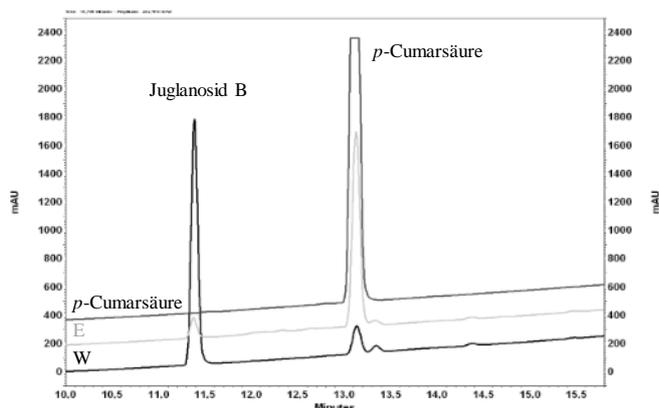


Abbildung 45 Ausschnitt aus dem HPLC Chromatogramms nach der milden alkalischen Hydrolyse von **16**. Bei t_{R} 11,4 min eluiert Juglanosid B und bei t_{R} 13,1 min die abgespaltene Phenylpropansäure zeitgleich mit *p*-Cumarsäure. E1: EtOAc Fraktion; W: wässrige Phase; Methode vgl. 2.1.12.3, S.81.

$J = 17,6; 13,2; 4,6$ Hz, H-2b), δ_{H} 2,15 (1H, ddt, $J = 13,6; 4,0; 3,0$ Hz, H-3a), δ_{H} 2,52 (1H, m, H-3b), δ_{H} 5,40 (1H, t, $J = 2,8$ Hz, H-4), δ_{H} 7,10 (1H, dd, $J = 8,0; 1,0$ Hz, H-6), δ_{H} 7,28 (1H, t, $J = 7,9$ Hz, H-7), δ_{H} 7,47 (1H, dd, $J = 7,8; 0,8$ Hz, H-8), δ_{H} 4,60 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,21 (1H, dd, $J = 9,2; 7,8$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,37^a (1H, m, H-3'), δ_{H} 3,37^a (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,60 (1H, ddd, $J = 9,3; 6,4; 2,4$ Hz, H-5'), δ_{H} 4,39 (1H, dd, $J = 11,8; 6,3$ Hz, H-6a'), δ_{H} 4,53 (1H, dd, $J = 11,8; 2,1$ Hz, H-6b'), δ_{H} 6,80 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-2''), δ_{H} 7,46 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-3''), δ_{H} 7,46 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-5''), δ_{H} 6,80 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-6''), δ_{H} 7,69 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, H-7''), δ_{H} 6,38 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, H-8'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 201,2 (C-1), δ_{C} 34,1 (C-2), δ_{C} 30,2 (C-3), δ_{C} 69,9 (C-4),

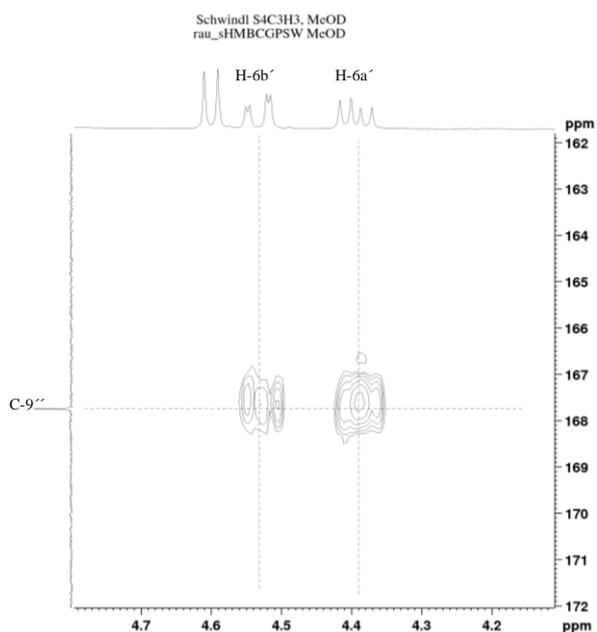


Abbildung 46 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von **16**. Gezeigt sind die $^3J_{\text{HC}}$ Kopplungen zwischen H-6a bzw. H-6b und dem Carbonylkohlenstoff (C-9'') der Cumarsäure.

δ_{C} 129,8 (C-4a), δ_{C} 157,2 (C-5), δ_{C} 122,1 (C-6), δ_{C} 130,8 (C-7), δ_{C} 119,1 (C-8), δ_{C} 134,6 (C-8a), δ_{C} 104,0 (C-1'), δ_{C} 75,4 (C-2'), δ_{C} 78,1 (C-3'), δ_{C} 72,1 (C-4'), δ_{C} 75,9 (C-5'), δ_{C} 64,9 (C-6'), δ_{C} 127,3 (C-1''), δ_{C} 117,1 (C-2''), δ_{C} 131,4 (C-3''), δ_{C} 161,6 (C-4''), δ_{C} 131,4 (C-5''), δ_{C} 117,1 (C-6''), δ_{C} 147,1 (C-7''), δ_{C} 115,2 (C-8''), δ_{C} 169,3 (C-9'')

Bemerkungen: Durch milde alkalische Hydrolyse (2.1.12, S.79) wurde die Verbindung in Juglanosid B und Cumarsäure aufgespalten. Alle spektroskopischen Daten des erhaltenen Glucosids sind identisch mit Juglanosid B (S3F3M4H3 (**13**)). Somit ist das Stereozentrum an C-4 *S* konfiguriert. Die abgespaltene Cumarsäure wurde mittels HPLC Retentionszeitvergleich identifiziert (Abbildung 45). Die ins Tieffeld verschobene C-6' Methylengruppe (δ_C 64,9 und δ_H

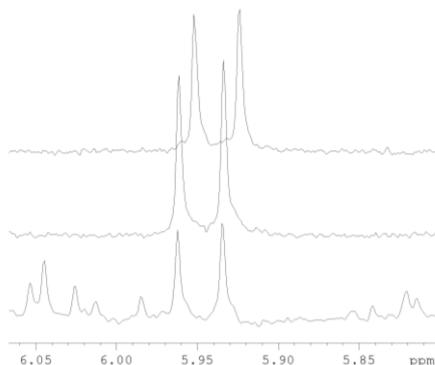
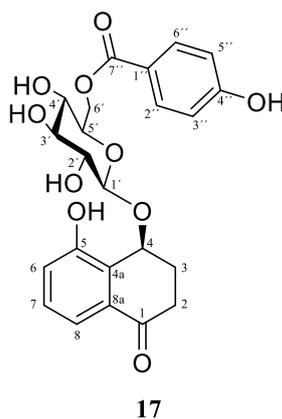


Abbildung 47 Ausschnitt aus den ^1H NMR Spektren nach Derivatisierung des Zuckers von **16** (unten), β -D-Glucose (Mitte) und α -D-Glucose (oben) mit (*S*)-(+)-2-Methylbuttersäureanhydrid; Methode vgl. 2.1.11, S.78.

4,39 bzw. 4,53) des Zuckers sowie eine $^3J_{\text{HC}}$ HMBC Kopplung dieser Methylenprotonen (H-6a' und H-6b') mit dem Carbonylkohlenstoff C-9'' der Cumarsäure (δ_C 169,3) beweisen die Veresterung der Cumarsäure am C-6' des Zuckers (Abbildung 46). Die Bestimmung der absoluten Stereochemie des Zuckers, wie unter 2.1.11 (S.78) beschrieben, führte zu dem Ergebnis, dass es sich um β -D-Glucose handelt. Die Verschiebung des anomeren Protons des (*S*)-(+)-2-Methylbuttersäureanhydrid-Derivates ist identisch mit der der β -D-Glucose (δ_H 5,95) und deutlich verschieden zu der von α -D-Glucose (δ_H 5,94, Abbildung 47). Die Verbindung wurde somit als Juglanosid B 6'-*O*-*E*-*p*-cumarat identifiziert und als Juglanosid J bezeichnet.

3.2.1.2.12 Juglanosid K (Juglanosid B 6'-*O*-*p*-salicylat, **17**)



Fraktion: S4C3H1 (4,3 mg, 2.1.8.5.24, S.58)

Aussehen: braunes Pulver

UV λ_{max} (lg ϵ): 255 nm (4,23), 315 nm (3,68)

$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 0,4$ (c 0,54 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 5,26 (215), 1,68 (262), -0,85 (338)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 459,1310 (berechnet: $C_{23}H_{23}O_{10}$, 459,1297)

1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 2,36 (1H, dt, $J = 17,3; 3,5$ Hz, H-2a), δ_H 3,03 (1H, ddd, $J = 17,7; 13,2; 4,7$ Hz, H-2b), δ_H 2,10 (1H, ddt, $J = 13,6; 3,8; 3,3$ Hz, H-3a), δ_H 2,47 (1H, ddd, $J = 13,9; 8,0; 3,4$ Hz, H-3b), δ_H 5,37 (1H, m, H-4), δ_H 7,09 (1H, dd, $J = 7,9; 0,4$ Hz, H-6), δ_H 7,27 (1H, t, $J = 7,9$ Hz, H-7), δ_H 7,45 (1H, d, $J = 7,6$ Hz, H-8), δ_H 4,61 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-1'), δ_H 3,20 (1H, dd, $J = 9,2; 7,8$ Hz, H-2'), δ_H 3,38^a (1H, m, H-3'), δ_H 3,38^a (1H, m, H-4'), δ_H 3,65 (1H, m, H-5'), δ_H 4,43 (1H, dd, $J = 11,7; 6,8$ Hz, H-6a'), δ_H 4,63 (1H, dd, $J = 12,6; 1,1$ Hz, H-6b'), δ_H 6,81 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-2''), δ_H 7,93 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-3''), δ_H 7,93 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-5''), δ_H 6,81 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-6'')

^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_C 200,9 (C-1), δ_C 33,9 (C-2), δ_C 29,9 (C-3), δ_C 70,0 (C-4), δ_C 129,7 (C-4a), δ_C 157,2 (C-5), δ_C 122,0 (C-6), δ_C 130,6 (C-7), δ_C 118,8 (C-8), δ_C 134,4 (C-8a), δ_C 103,9 (C-1'), δ_C 75,3 (C-2'), δ_C 78,0 (C-3'), δ_C 72,1 (C-4'), δ_C 75,7 (C-5'), δ_C 65,0 (C-6'), δ_C 121,8 (C-1''), δ_C 133,0 (C-2''), δ_C 116,4 (C-3''), δ_C 164,4 (C-4''), δ_C 116,4 (C-5''), δ_C 133,0 (C-6''), δ_C 168,2 (C-7'')

Bemerkungen: Aufgrund nahezu identischer NMR Signale des Aglykons sowie des reinen Glucosides im Vergleich zu Juglanosid J (**16**) wurde das Vorliegen einer 4*S* Konfiguration und einer β -D-Glucose angenommen. Allerdings konnte im Unterschied zu **16** eine *p*-Salicylsäure

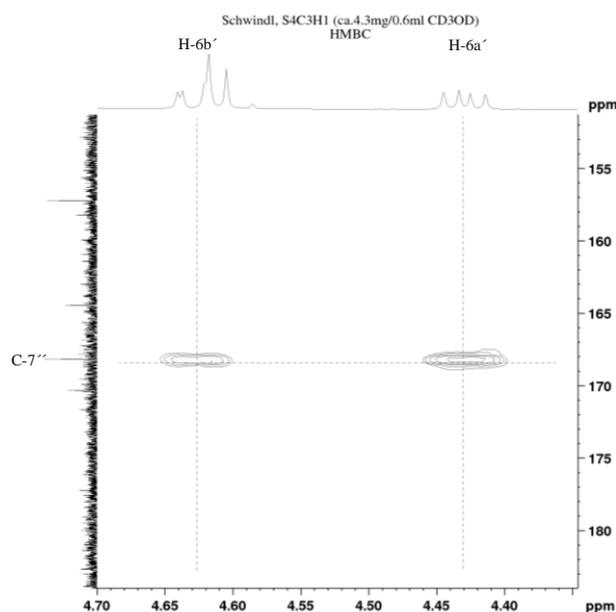
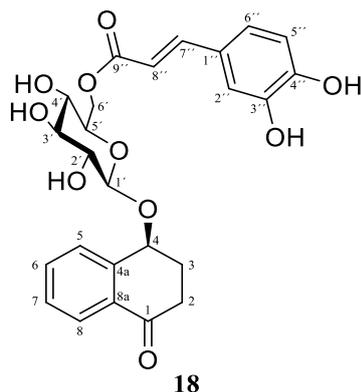


Abbildung 48 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von **17**. Gezeigt sind die $^3J_{HC}$ Kopplungen zwischen H-6a' bzw. H-6b' und dem Carbonylkohlenstoff (C-7'') der *p*-Salicylsäure.

anstelle einer *p*-Cumarsäure verestert an C-6' des Zuckers nachgewiesen werden. Dafür sprachen sieben Kohlenstoff- und vier Protonensignale, die eindeutig einer *p*-Salicylsäure zugeordnet werden konnten. Deren Veresterung am C-6' des Zuckers konnte durch die C-6' Tieffeldverschiebung (δ_C 65,0, δ_H 4,43 und δ_H 4,63) sowie durch eine $^3J_{HC}$ -HMBC Kopplung zwischen H-6' und der Carbonylgruppe (δ_C 168,2) der *p*-Salicylsäure bewiesen werden (Abbildung 48). Die Verbindung wurde somit als Juglanosid B 6'-*O*-*p*-salicylat identifiziert und als Juglanosid K bezeichnet.

3.2.1.2.13 Juglanosid L (Juglanosid A 6'-O-E-p-caffeat, 18)



Fraktion: S4C3H2 (3,2 mg, 2.1.8.5.24, S.58)

Aussehen: braunes Pulver

UV λ_{\max} (lg ϵ): 245 nm (4,26), 297 nm (4,05), 330 nm (4,11)

$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -31,1$ (c 0,40 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 1,49 (205), -3,03 (211), 1,06 (224), -1,43 (245), 0,50 (261), -0,29 (288), 0,39 (318)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 485,1459 (berechnet: $C_{25}H_{25}O_{10}$, 485,1453)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,37^a (2H, m, H₂), δ_{H} 2,97 (1H, ddd, $J = 17,5; 9,4; 4,9$ Hz, H-3a), δ_{H} 2,53 (1H, ddd, $J = 17,6; 6,8; 4,7$ Hz, H-3b), δ_{H} 5,02 (1H, ddd, $J = 6,1; 3,4$ Hz, H-4), δ_{H} 7,69 (1H, d, $J = 7,6$ Hz, H-5), δ_{H} 7,60 (1H, dt, $J = 7,5; 1,3$ Hz, H-6), δ_{H} 7,45 (1H, dd, $J = 7,4; 7,4$ Hz, H-7), δ_{H} 7,95 (1H, dd, $J = 7,7; 1,1$ Hz, H-8), δ_{H} 4,40 (1H, d, $J = 7,7$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,28 (1H, dd, $J = 9,1; 7,9$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,34^a (1H, m, H-3'), δ_{H} 3,34^a (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,55 (1H, m, H-5'), δ_{H} 4,39 (1H, dd, $J = 11,8; 6,8$ Hz, H-6a'), δ_{H} 4,56 (1H, dd, $J = 11,8; 1,9$ Hz, H-6b'), δ_{H} 7,04 (1H, d, $J = 1,4$ Hz, H-2''), δ_{H} 6,75 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5''), δ_{H} 6,94 (1H, dd, $J = 8,3; 1,6$ Hz, H-6''), δ_{H} 7,62 (1H, d, $J = 16,2$ Hz, H-7''), δ_{H} 6,31 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-8'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 200,0 (C-1), δ_{C} 35,4 (C-2), δ_{C} 31,4 (C-3), δ_{C} 75,7 (C-4), δ_{C} 143,7 (C-4a), δ_{C} 130,1 (C-5), δ_{C} 134,9 (C-6), δ_{C} 129,8 (C-7), δ_{C} 127,9 (C-8), δ_{C} 132,9 (C-8a), δ_{C} 103,5 (C-1'), δ_{C} 75,2 (C-2'), δ_{C} 78,0 (C-3'), δ_{C} 72,0 (C-4'), δ_{C} 75,5 (C-5'), δ_{C} 64,7 (C-6'), δ_{C} 127,3 (C-1''), δ_{C} 114,9 (C-2''), δ_{C} 150,5 (C-3''), δ_{C} 147,1 (C-4''), δ_{C} 116,6 (C-5''), δ_{C} 123,1 (C-6''), δ_{C} 147,4 (C-7''), δ_{C} 114,5 (C-8''), δ_{C} 169,1 (C-9'')

Bemerkungen: Aufgrund nahezu identischer NMR Signale des reinen Glucosids der

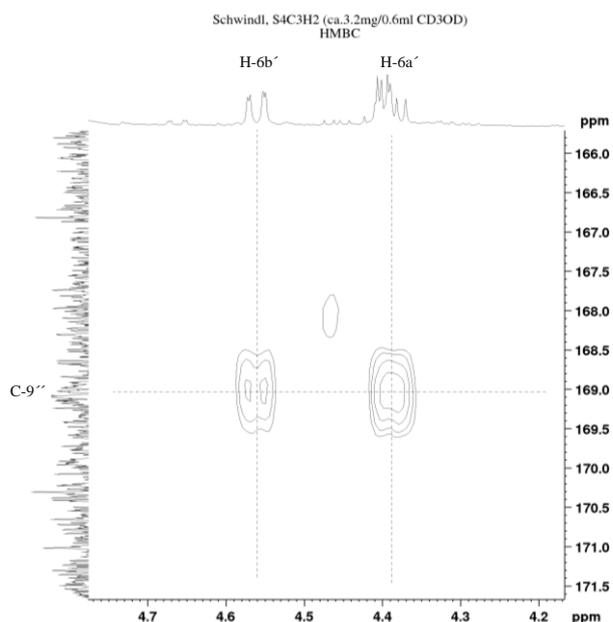
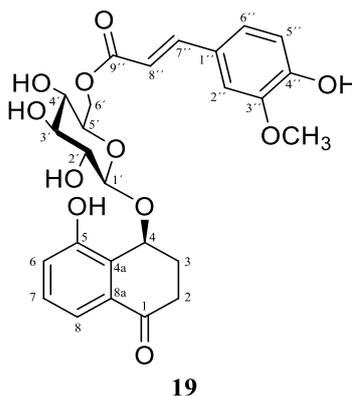


Abbildung 49 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von **18**. Gezeigt sind die $^3J_{\text{HC}}$ Kopplungen zwischen H-6a' bzw. H-6b' und dem Carbonylkohlenstoff (C-9'') der Kaffeesäure.

Verbindung im Vergleich zu Juglanosid A (**12**) wurde dieselbe $4S$ Stereochemie und die Präsenz einer β -D-Glucose postuliert. Allerdings konnte im Unterschied zu Juglanosid J (**16**) eine *E*-Kaffeesäure anstelle einer *p*-Cumarsäure, die verestert an C-6' des Zuckers vorlag, nachgewiesen werden. Hinweise darauf lieferten eine zusätzliche Hydroxylgruppe im Aromaten und zwei *trans*-olefinische Protonen (δ_{H} 7,62, d, $J = 16,2$ Hz, H-7'', δ_{H} 6,31, d, $J = 15,9$ Hz, H-8''). Deren Veresterung am C-6' des Zuckers konnte wieder durch die C-6' Tieffeldverschiebung (δ_{C} 64,7, δ_{H} 4,39

und δ_{H} 4,56) sowie durch eine $^3J_{\text{HC}}$ -HMBC Kopplung zwischen H₂-6' und der Carbonylgruppe (δ_{C} 169,1) der *E*-Kaffeesäure bewiesen werden (Abbildung 49). Die Verbindung wurde somit als Juglanosid A 6'-*O*-*E*-*p*-caffeat identifiziert und als Juglanosid L bezeichnet.

3.2.1.2.14 Juglanosid M (Juglanosid B 6'-*O*-*E*-ferulat, **19**)



Fraktion: S4C3H4 (10,8 mg, 2.1.8.5.24, S.58)

Aussehen: hellbeiges Pulver

UV λ_{max} (lg ϵ): 220 nm (4,66), 260 nm (4,10), 315 nm (4,51)

$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = 1,9$ (c 1,08 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 8,75 (222), -0,27 (257), 1,97 (292), -1,69 (338)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 515,1570 (berechnet: $C_{26}H_{27}O_{11}$, 515,1559)

1H -NMR (400 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 2,45 (1H, ddd, $J = 17,2; 3,3; 3,3$ Hz, H-2a), δ_H 3,09 (1H, ddd, $J = 17,6; 13,2; 4,6$ Hz, H-2b), δ_H 2,16 (1H, dddd, $J = 13,4; 13,4; 3,6; 3,4$ Hz, H-3a), δ_H 2,52 (1H, d, $J = 2,5$ Hz, H-3b), δ_H 5,42 (1H, t, $J = 2,9$ Hz, H-4), δ_H 7,10 (1H, dd, $J = 6,9; 1,2$ Hz, H-6), δ_H 7,28 (1H, t, $J = 7,9$ Hz, H-7), δ_H 7,47 (1H, dd, $J = 7,7; 0,8$ Hz, H-8), δ_H 4,61 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-1'), δ_H 3,21 (1H, dd, $J = 9,3; 7,8$ Hz, H-2'), δ_H 3,37^a (1H, m, H-3'), δ_H 3,37^a (1H, m, H-4'), δ_H 3,60 (1H, ddd, $J = 9,3; 6,6; 2,5$ Hz, H-5'), δ_H 4,40 (1H, dd $J = 11,8; 6,4$ Hz, H-6a'), δ_H 4,53 (1H, dd, $J = 11,9; 2,2$ Hz, H-6b'), δ_H 7,18 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2''), δ_H 6,80 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5''), δ_H 7,08 (1H, dd, $J = 7,8; 1,8$ Hz, H-6''), δ_H 7,70 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-7''), δ_H 6,41 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-8''), δ_H 3,85 (3H, s, H-3''-OCH₃)

^{13}C -NMR (100 MHz, MeOD, 298 K): δ_C 200,9 (C-1), δ_C 34,0 (C-2), δ_C 30,0 (C-3), δ_C 69,7 (C-4), δ_C 129,7 (C-4a), δ_C 157,1 (C-5), δ_C 122,0 (C-6), δ_C 130,6 (C-7), δ_C 118,9 (C-8), δ_C 134,5 (C-8a), δ_C 103,7 (C-1'), δ_C 75,3 (C-2'), δ_C 78,0 (C-3'), δ_C 71,9 (C-4'), δ_C 75,7 (C-5'), δ_C 64,7 (C-6'), δ_C 127,6 (C-1''), δ_C 111,8 (C-2''), δ_C 149,5 (C-3''), δ_C 150,9 (C-4''), δ_C 116,6 (C-5''), δ_C 124,1 (C-6''), δ_C 147,2 (C-7''), δ_C 115,2 (C-8''), δ_C 169,1 (C-9''), δ_C 56,4 (C-3''-OCH₃)

Bemerkungen: Aufgrund nahezu identischer NMR-Signale der Verbindung im Vergleich zu Juglanosid B (**13**) wurde die gleiche 4*S* Konfiguration und das Vorliegen von β -D-Glucose

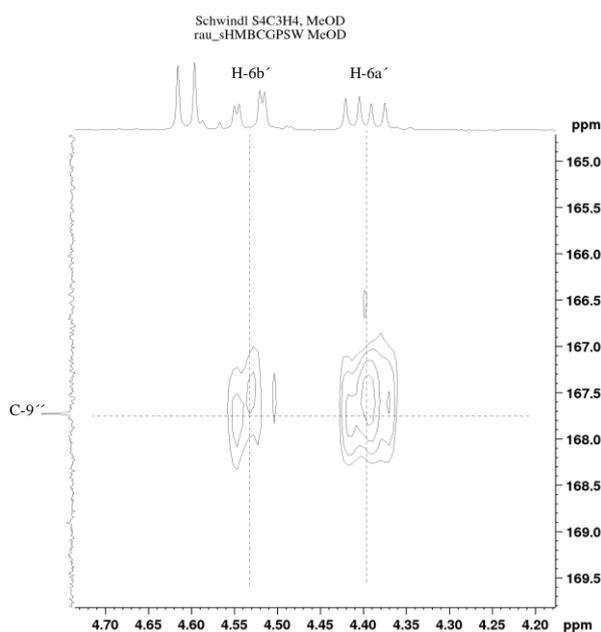
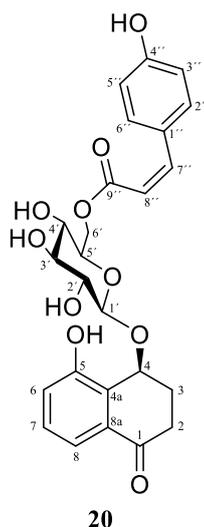


Abbildung 50 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von **19**. Gezeigt sind die $^3J_{HC}$ Kopplungen zwischen H-6a' bzw. H-6b' und dem Carbonylkohlenstoff (C-9'') der Ferulasäure.

angenommen. Weiter konnte eine *E*-Ferulasäure, verestert am C-6' der Glucose, nachgewiesen werden. Dafür sprachen zehn Kohlenstoff- und sechs Protonensignale, die eindeutig einer *E*-Ferulasäure zugeordnet werden können. Deren Veresterung am C-6' des Zuckers konnte wieder durch die C-6' Tieffeldverschiebung (δ_C 64,7, δ_H 4,40 und δ_H 4,53) sowie durch eine $^3J_{HC}$ -HMBC Kopplung zwischen H₂-6 und der Carbonylgruppe (δ_C 169,1) der *E*-Ferulasäure bewiesen werden (Abbildung 50). Die Verbindung wurde somit als Juglanosid B 6'-*O*-*E*-ferulat identifiziert und als Juglanosid M bezeichnet.

3.2.1.2.15 Juglanosid N (Juglanosid B 6'-O-Z-p-cumarat, 20)



Fraktion: S4C3H5 (5,3 mg, 2.1.8.5.24, S.58)

Aussehen: braunes Pulver

UV λ_{\max} (lg ϵ): 220 nm (4,54), 259 nm (4,01), 315 nm (4,24)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -0,2$ (c 0,66 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 7,92 (222), 1,39 (292), -1,69 (338)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 485,1460 (berechnet: $C_{25}H_{25}O_{10}$, 485,1453)

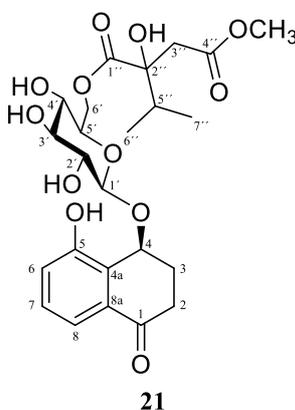
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,40 (1H, dt, $J = 17,3; 3,5$ Hz, H-2a), δ_{H} 3,05 (1H, ddd, $J = 17,6; 13,2; 4,6$ Hz, H-2b), δ_{H} 2,10 (1H, ddt, $J = 13,7; 3,6; 3,6$ Hz, H-3a), δ_{H} 2,46^a (1H, m, H-3b), δ_{H} 5,34 (1H, t, $J = 3,0$ Hz, H-4), δ_{H} 7,08 (1H, dd, $J = 8,2; 0,8$ Hz, H-6), δ_{H} 7,26 (1H, t, $J = 7,9$ Hz, H-7), δ_{H} 7,43 (1H, d, $J = 7,4$ Hz, H-8), δ_{H} 4,58 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,18 (1H, dd, $J = 8,4; 8,4$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,35 (1H, dd, $J = 9,9; 8,9$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,31 (1H, dd, $J = 9,1; 9,1$ Hz, H-4'), δ_{H} 3,18 (1H, dd, $J = 8,4; 8,4$ Hz, H-5'), δ_{H} 4,49 (1H, dd, $J = 11,9; 2,1$ Hz, H-6a'), δ_{H} 4,34 (1H, dd, $J = 11,9; 6,3$ Hz, H-6b'), δ_{H} 7,68 (1H, d, $J = 8,7$ Hz, H-2''), δ_{H} 6,75 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-3''), δ_{H} 7,68 (1H, d, $J = 8,7$ Hz, H-5''), δ_{H} 6,75 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-6''), δ_{H} 6,88 (1H, d, $J = 12,8$ Hz, H-7''), δ_{H} 5,82 (1H, d, $J = 12,8$ Hz, H-8'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 201,1 (C-1), δ_{C} 34,0 (C-2), δ_{C} 30,0 (C-3), δ_{C} 70,2 (C-4), δ_{C} 129,8 (C-4a), δ_{C} 157,6 (C-5), δ_{C} 122,2 (C-6), δ_{C} 130,5 (C-7), δ_{C} 118,5 (C-8), δ_{C} 134,4 (C-8a), δ_{C} 104,1 (C-1'), δ_{C} 75,3 (C-2'), δ_{C} 78,0 (C-3'), δ_{C} 71,8 (C-4'), δ_{C} 75,6 (C-5'), δ_{C} 64,4 (C-6'), δ_{C}

127,4 (C-1''), δ_c 133,9 (C-2''), δ_c 116,0 (C-3''), δ_c 160,6 (C-4''), δ_c 116,0 (C-5''), δ_c 133,9 (C-6''), δ_c 145,4 (C-7''), δ_c 116,1 (C-8''), δ_c 168,1 (C-9'')

Bemerkungen: Aufgrund nahezu identischer NMR Signale zu Juglanosid J (**16**) wurde von der gleichen Verbindung ausgegangen. Der einzige Unterschied lag in der Konformation der Cumarsäure. Die geringere vicinale Kopplungskonstante ($^3J_{H-7'', H-8''} = 12,3$ Hz statt $^3J_{H-7'', H-8''} = 16,0$ Hz) der beiden olefinischen Protonen bei δ_H 6,88 (H-7'') und δ_H 6,82 (H-8'') belegt das Vorliegen einer *cis*-Konfiguration. Die Verbindung wurde somit als Juglanosid B 6'-*O*-*Z*-*p*-cumarat identifiziert und als Juglanosid N bezeichnet.

3.2.1.2.16 Juglanosid O (Juglanosid B 6'-*O*-2''-isopropyl-äpfelsäuremethylester, **21**)



Fraktion: S3F5M6H1 (12,5 mg, 2.1.8.5.23, S.57)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{\max} (lg ϵ): 219 nm (4,44), 255 nm (3,93), 317 nm (3,62)

$[\alpha]_D^{23} = 4,2$ (c 0,79 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 10,68 (215), 8,01 (222), -1,18 (341)

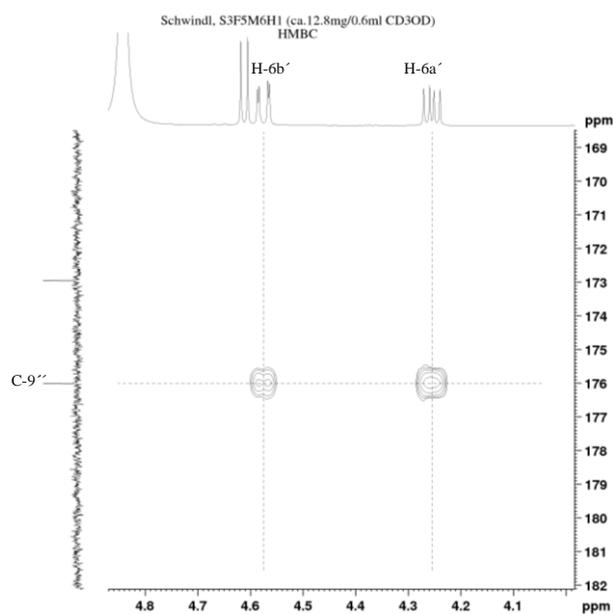
Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 511,1849 (berechnet: $C_{24}H_{31}O_{12}$, 511,1821)

1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 2,45 (1H, dt, $J = 17,2; 3,4$ Hz, H-2a), δ_H 3,07 (1H, ddd, $J = 17,4; 13,4; 4,8$ Hz, H-2b), δ_H 2,15 (1H, ddd, $J = 13,7; 4,1; 3,0$ Hz, H-3a), δ_H 2,51 (1H, ddt, $J = 13,9; 4,8; 3,2$ Hz, H-3b), δ_H 5,35 (1H, t, $J = 3,0$ Hz, H-4), δ_H 7,09 (1H, dd, $J = 8,1; 1,1$ Hz, H-6), δ_H 7,28 (1H, t, $J = 7,9$ Hz, H-7), δ_H 7,46 (1H, dd, $J = 7,8; 0,9$ Hz, H-8), δ_H 4,61 (1H, d, $J = 7,9$ Hz, H-1'), δ_H 3,16 (1H, dd, $J = 9,1; 7,9$ Hz, H-2'), δ_H 3,35 (1H, dd, $J = 9,0; 9,0$ Hz, H-3'), δ_H 3,29

(1H, dd, $J = 9,7; 8,9$ Hz, H-4'), δ_{H} 3,58 (1H, ddd, $J = 9,7; 6,8, 2,0$ Hz, H-5'), δ_{H} 4,25 (1H, dd, $J = 11,7; 6,7$ Hz, H-6a'), δ_{H} 4,58 (1H, dd, $J = 11,7; 2,0$ Hz, H-6b'), δ_{H} 2,96 (1H, d, $J = 15,8$ Hz, H-3a''), δ_{H} 2,74 (1H, d, $J = 15,8$ Hz, H-3b''), δ_{H} 2,00 (1H, sept, $J = 6,9$ Hz, H-5''), δ_{H} 0,97 (3H, d, $J = 6,8$ Hz, H-6''), δ_{H} 0,93 (3H, d, $J = 7,0$ Hz, H-7''), δ_{H} 3,66 (3H, s H-4''-OCH₃)

¹³C-NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 200,9 (C-1), δ_{C} 34,0 (C-2), δ_{C} 30,2 (C-3), δ_{C} 69,9 (C-4), δ_{C} 129,7 (C-4a), δ_{C} 157,0 (C-5), δ_{C} 121,9 (C-6), δ_{C} 130,5 (C-7), δ_{C} 118,8 (C-8), δ_{C} 134,4 (C-8a), δ_{C} 104,0 (C-1'), δ_{C} 75,2 (C-2'), δ_{C} 77,9 (C-3'), δ_{C} 71,8 (C-4'), δ_{C} 75,3 (C-5'), δ_{C} 65,9 (C-6'), δ_{C} 176,0 (C-1''), δ_{C} 79,2 (C-2''), δ_{C} 42,6 (C-3''), δ_{C} 172,9 (C-4''), δ_{C} 37,1 (C-5''), δ_{C} 16,7 (C-6''), δ_{C} 17,7 (C-7''), δ_{C} 52,3 (C-4''-OCH₃)

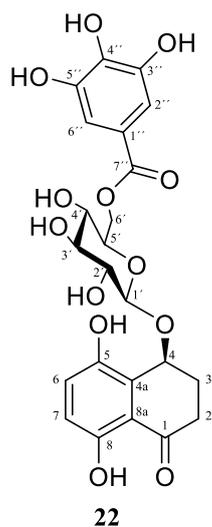
Bemerkungen: Aufgrund nahezu identischer NMR Signale der Verbindung im Vergleich zu



denen von Juglanosid B wurde die gleiche 4S Stereochemie und das Vorliegen von β -D-Glucose angenommen. Zusätzlich sind noch acht Kohlenstoffsignale und sechs Protonensignale im NMR-Spektrum sichtbar. Dabei handelte es sich um einen quartären Kohlenstoff, zwei Carbonylkohlenstoffe, zwei Methyl-, eine Methoxy-, eine Methylen- und eine Methingruppe. Durch HMBC Korrelationen wie in Schwindl et al. (2017) beschrieben, konnte eine Isopropyläpfelsäure nachgewiesen werden, die mit der OH-Gruppe an C-6' der Glucose verestert ist (Abbildung 51).

Abbildung 51 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von **21**. Gezeigt sind die ³J_{HC} Kopplungen zwischen H-6a' bzw. H-6b' und dem Carbonylkohlenstoff (C-1'') der Isopropyläpfelsäure.

3.2.1.2.17 Juglanosid P (Juglanosid D 6''-O-gallat, 22)



Fraktion: S5M7H12 (2,2 mg, 2.1.8.5.28, S.61)

UV λ_{\max} (lg ϵ): 260 nm (4,06), 270 nm (4,01), 295 nm (3,82), 360 nm (3,92)

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -47,2$ (c 0,22 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 4,69 (206), 0,18 (236), 1,84 (251), -0,37 (267), -0,64 (290), 0,33 (310)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 507,1155 (berechnet: $C_{23}H_{23}O_{13}$, 507,1144)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 3,10 (1H, m, H-2a), δ_{H} 2,41 (1H, m, H-2b), δ_{H} 2,43 (1H, m, H-3a), δ_{H} 2,08 (1H, ddd, $J = 13,8; 4,0; 3,1$ Hz, H-3b), δ_{H} 5,34 (1H, t, $J = 2,9$ Hz, H-4), δ_{H} 7,08 (1H, d, $J = 9,1$ Hz, H-6), δ_{H} 6,78 (1H, d, $J = 9,1$ Hz, H-7), δ_{H} 4,58 (1H, d, $J = 7,7$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,19 (1H, dd, $J = 8,4; 8,4$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,37 (1H, dd, $J = 8,8; 8,8$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,41 (1H, dd, $J = 9,1; 9,1$ Hz, H-4'), δ_{H} 3,60 (1H, m, H-5'), δ_{H} 4,57 (1H, dd, $J = 11,8; 2,0$ Hz, H-6a'), δ_{H} 4,43 (1H, dd, $J = 11,8; 6,2$ Hz, H-6b'), δ_{H} 7,11 (1H, s, H-2''), δ_{H} 7,11 (1H, s, H-6'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 207,0 (C-1), δ_{C} 33,9 (C-2), δ_{C} 29,7 (C-3), δ_{C} 70,0 (C-4), δ_{C} 127,4 (C-4a), δ_{C} 148,5 (C-5), δ_{C} 126,7 (C-6), δ_{C} 119,4 (C-7), δ_{C} 157,1 (C-8), δ_{C} 116,7 (C-8a), δ_{C} 103,7 (C-1'), δ_{C} 75,2 (C-2'), δ_{C} 78,0 (C-3'), δ_{C} 71,9 (C-4'), δ_{C} 75,7 (C-5'), δ_{C} 64,8 (C-6'), δ_{C} 121,4 (C-1''), δ_{C} 110,2 (C-2''), δ_{C} 139,9 (C-3''), δ_{C} 146,5 (C-4''), δ_{C} 139,9 (C-5''), δ_{C} 110,2 (C-6''), δ_{C} 168,4 (C-7'')

Bemerkungen: Aufgrund ähnlicher NMR Signale im Aglykonteil der Verbindung im Vergleich zu denen von Juglanosid D (**14**) konnte dieselbe 4*S* Stereochemie angenommen werden.

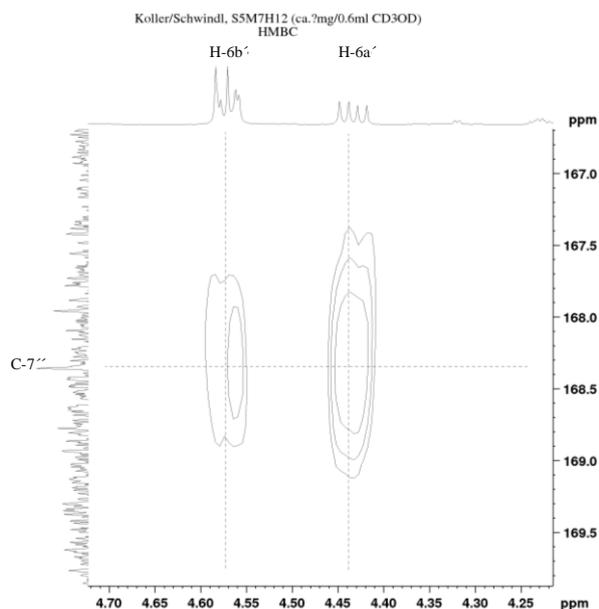
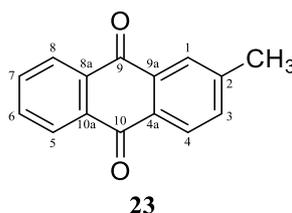


Abbildung 52 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von **22**. Gezeigt sind die $^3J_{\text{HC}}$ Kopplungen zwischen H-6a' bzw. H-6b' und dem Carbonylkohlenstoff (C-7'') der Gallussäure.

Außerdem konnte von einer β -D-Glucose aufgrund ähnlicher NMR Signale für den Zuckerteil im Vergleich zu **14** ausgegangen werden. Sieben weitere Kohlenstoffsignale und ein Protonensignal für 2 Protonen (δ_{H} 7,11) gaben den Hinweis auf eine Gallussäure. Deren Veresterung mit der OH-Gruppe an C-6' des Zuckers konnte mittels der entsprechenden Tieffeldverschiebung (δ_{C} 64,8, δ_{H} 4,43 und δ_{H} 4,57) sowie durch eine $^3J_{\text{HC}}$ -HMBC Kopplung zwischen H₂-6 und der Carbonylgruppe (δ_{C} 168,4) nachgewiesen werden. Die Verbindung wurde somit als Juglanosid D 6''-O-gallat identifiziert und als Juglanosid P bezeichnet.

3.2.1.3 Anthrachinone

3.2.1.3.1 Tectochinon (2-Methyl-9,10-anthracenedion, **23**)



Fraktion: D1+2K2H4 (0,6 mg, 2.1.7.4.1, S.23)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{max} : 255 nm, 275 nm, 325 nm

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 223,0757 (berechnet: C₁₅H₁₁O₂, 223,0754)

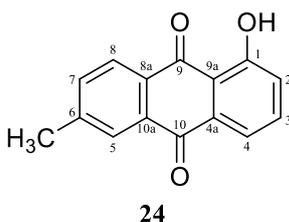
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 8,10 (1H, br s, H-1), δ_{H} 7,69 (1H, dd, $J = 7,2; 1,0$ Hz, H-3), δ_{H} 8,18 (1H, d, $J = 7,9$ Hz, H-4), δ_{H} 8,27 (1H, m, H-5), δ_{H} 7,86 (1H, m, H-6), δ_{H} 7,86 (1H, m, H-7), δ_{H} 8,27 (1H, m, H-8), δ_{H} 2,54 (3H, s, 2-CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 128,3 (C-1), δ_{C} 147,0 (C-2), δ_{C} 136,2 (C-3), δ_{C} 128,3 (C-4), δ_{C} 132,6 (C-4a), δ_{C} 128,0 (C-5), δ_{C} 135,3* (C-6), δ_{C} 135,4* (C-7), δ_{C} 128,0 (C-8), δ_{C} 134,9 (C-8a), δ_{C} 184,2 (C-9), δ_{C} 134,8 (C-9a), δ_{C} 184,5 (C-10), δ_{C} 134,9 (C-10a), δ_{C} 21,8 (2- CH_3)

*austauschbar

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Itokawa et al. (1991) und Lu et al. (2010).

3.2.1.3.2 1-Hydroxy-6-methyl-9,10-anthracenedion (**24**)



Fractionen: D1+2K2H5 (0,4 mg, 2.1.7.4.1, S.23), D1+2K3H6 (2,8 mg, 2.1.7.4.2, S.24)

Aussehen: gelb-oranges Pulver

UV λ_{max} : 260 nm, 280 nm, 340 nm, 400 nm

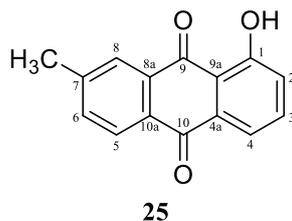
Positive ESI-HRMS: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 239,0704 (berechnet: $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3$, 239,0703)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 7,31 (1H, dd, $J = 8,3; 1,0$ Hz, H-2), δ_{H} 7,72 (1H, t, $J = 8,0$ Hz, H-3), δ_{H} 7,78 (1H, dd, $J = 7,4; 1,1$ Hz, H-4), δ_{H} 8,07 (1H, br s, H-5), δ_{H} 7,70 (1H, dd, $J = 7,1; 1,0$ Hz, H-7), δ_{H} 8,21 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-8), δ_{H} 2,54 (3H, s, 6- CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 163,7 (C-1), δ_{C} 125,2 (C-2), δ_{C} 137,8 (C-3), δ_{C} 120,2 (C-4), δ_{C} 135,0 (C-4a), δ_{C} 128,5 (C-5), δ_{C} 147,7 (C-6), δ_{C} 136,2 (C-7), δ_{C} 128,1 (C-8), δ_{C} 132,5 (C-8a), δ_{C} 189,9 (C-9), δ_{C} 117,5 (C-9a), δ_{C} 183,8 (C-10), δ_{C} 134,9 (C-10a), δ_{C} 21,9 (6- CH_3)

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Boisvert und Brassard (1988). Es liegt hier ein Gemisch von 1-Hydroxy-6-methyl-9,10-anthracenedion (**24**) mit 1-Hydroxy-7-methyl-9,10-anthracenedion (Barleriaquinone I, **25**) vor. Wie in Kelly et al. (1982) beschrieben, können die beiden Regioisomere auch anhand der Verschiebung der 1-Hydroxylgruppe unterschieden werden (7-Methylderivat: δ_{H} 12,56 δ_{H} und 6-Methylderivat: δ_{H} 12,61 in CDCl_3). Eine Messung in CDCl_3 ergab für die Hydroxylgruppe des 6-Methylderivats eine Verschiebung von δ_{H} 12,68, wobei die Verschiebung der Hydroxylgruppe des 7-Methylderivats bei δ_{H} 12,63 lag. Im $^1\text{H-NMR}$ konnte somit gezeigt werden, dass das 6-Methyl-Derivat im Verhältnis von $\sim 7:3$ überwog.

3.2.1.3.3 Barleriaquinone I (1-Hydroxy-7-methyl-9,10-anthracenedion, 25)



Fraktion: D1+2K2H5 (0,4 mg, 2.1.7.4.1, S.23), D1+2K3H6 (2,8 mg, 2.1.7.4.2, S.24)

Aussehen: gelb-oranges Pulver

UV λ_{max} : 260 nm, 340 nm, 400 nm

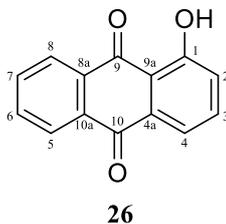
Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 239,0704 (berechnet: $C_{15}H_{11}O_3$, 239,0703)

1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 7,31 (1H, dd, $J = 8,3; 1,0$ Hz, H-2), δ_H 7,73 (1H, t, $J = 7;9$ Hz, H-3), δ_H 7,78 (1H, dd, $J = 7,4; 1,1$ Hz, H-4), δ_H 8,15 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-5), δ_H 7,70 (1H, dd, $J = 7,1; 1,0$ Hz, H-7), δ_H 8,13 (1H, br s, H-8), δ_H 2,54 (3H, s, 7- \underline{CH}_3)

^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_C 163,7 (C-1), δ_C 125,2 (C-2), δ_C 137,9 (C-3), δ_C 120,2 (C-4), δ_C 135,0 (C-4a), δ_C 128,4 (C-5), δ_C 136,2 (C-6), δ_C 147,2 (C-7), δ_C 128,1 (C-8), δ_C 134,5 (C-8a), δ_C 190,1 (C-9), δ_C 117,5 (C-9a), δ_C 183,5 (C-10), δ_C 132,7 (C-10a), δ_C 21,8 (7- \underline{CH}_3)

Bemerkungen: siehe 3.2.1.3.2 (S.138).

3.2.1.3.4 Erythroxyanthraquinone (1-Hydroxy-9,10-anthracenedion, 26)



Fraktion: D1+2K3H3 (0,9 mg, 2.1.7.4.2, S.24)

Aussehen: braunes Pulver

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 225,0548 (berechnet: $C_{14}H_9O_3$, 225,0546)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} 7,32 (1H, dd, $J = 8,3; 0,8$ Hz, H-2), δ_{H} 7,69 (1H, dd, $J = 8,4; 7,5$ Hz, H-3), δ_{H} 7,85 (1H, dd, $J = 7,4; 0,8$ Hz, H-4), δ_{H} 7,83 (1H, m, H-5), δ_{H} 8,32 (1H, m, H-6), δ_{H} 8,34 (1H, m, H-7), δ_{H} 7,83 (1H, m, H-8), δ_{H} 12,62 (1H, s, 1-OH)

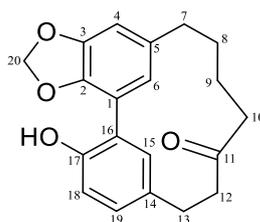
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{C} 162,7 (C-1), δ_{C} 124,4 (C-2), δ_{C} 136,8 (C-3), δ_{C} 119,7 (C-4), δ_{C} 133,6 (C-4a), δ_{C} 134,7 (C-5), δ_{C} 127,5 (C-6), δ_{C} 126,9 (C-7), δ_{C} 134,2 (C-8), n.d. (C-8a), n.d. (C-9), δ_{C} 116,3 (C-9a), δ_{C} 182,4 (C-10), n.d. (C-10a)

n.d.: nicht detektiert

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Hausser et al. (1994).

3.2.1.4 Diarylheptanoide

3.2.1.4.1 Juglanin F (17-Hydroxy-11-on-3,4-methylenedioxy-[7,0]-metacyclophan, 27)



27

Fraktion: D1+2K6H5 (0,4 mg, 2.1.7.4.3, S.25)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{max} (lg ϵ): 300 nm (4,10)

Positive ESI-HRMS: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 325,1438 (berechnet: C₂₀H₂₁O₄, 325,1434)

¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,60 (1H, d, $J = 1,4$ Hz, H-4), δ_{H} 6,39 (1H, br s, H-6), δ_{H} 2,72 (2H, dd, $J = 5,9; 5,9$ Hz, H₂-7), δ_{H} 1,88 (2H, quint, $J = 6,5$ Hz, H₂-8), δ_{H} 1,72 (2H, quint, $J = 7,2$ Hz, H₂-9), δ_{H} 2,77 (2H, t, $J = 7,2$ Hz, H₂-10), δ_{H} 2,79 (2H, m, H₂-12), δ_{H} 2,95 (2H, m, H₂-13), δ_{H} 6,61 (1H, d, $J = 2,4$ Hz, H-15), δ_{H} 6,74 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-18), δ_{H} 6,98 (1H, dd, $J = 8,2; 2,5$ Hz, H-19), δ_{H} 5,94 (2H, s, H₂-20)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 121,2 (C-1), δ_{C} 143,9 (C-2), δ_{C} 149,5 (C-3), δ_{C} 108,9 (C-4), δ_{C} 134,3 (C-5), δ_{C} 127,1 (C-6), δ_{C} 33,2 (C-7), δ_{C} 26,9 (C-8), δ_{C} 22,7 (C-9), δ_{C} 46,6 (C-10), δ_{C} 216,4 (C-11), δ_{C} 43,3 (C-12), δ_{C} 29,7 (C-13), δ_{C} 132,9 (C-14), δ_{C} 134,4 (C-15), δ_{C} 125,7 (C-16), δ_{C} 153,4 (C-17), δ_{C} 116,8 (C-18), δ_{C} 129,8 (C-19), δ_{C} 102,0 (C-20)

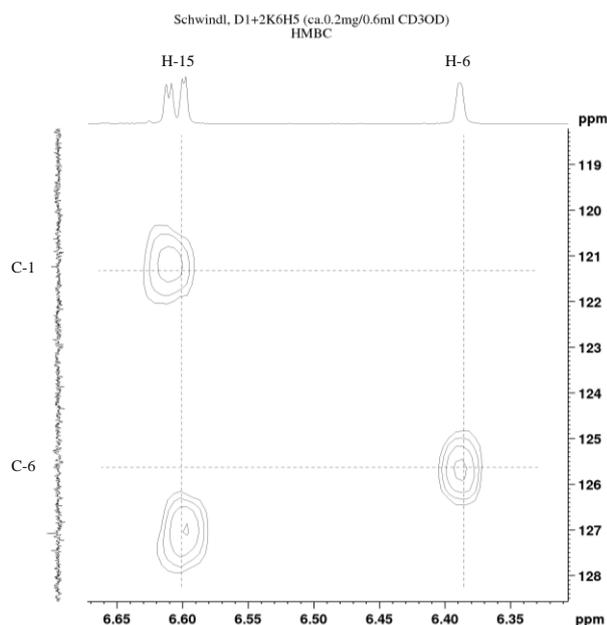
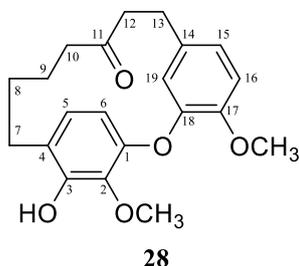


Abbildung 53 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von **27**. Gezeigt sind die $^3J_{\text{HC}}$ Kopplungen zwischen H-15 und C-1 und zwischen H-6 und C-6. Aus ihnen lässt sich die C-C Verknüpfung der beiden aromatischen Ringe herauslesen.

Bemerkungen: Wie in Schwindl et al. (2019) beschrieben, konnte die Verbindung eindeutig als zyklisches Diarylheptanoid aufgeklärt werden. Die C-C Verbindung der beiden aromatischen Ringe wurde durch $^3J_{\text{HC}}$ HMBC Kopplungen zwischen H-6 und C-16 sowie zwischen H-15 und C-1 nachgewiesen (Abbildung 53).

3.2.1.4.2 Juglanin A (28)



Fraktion: D1+2K6H6 (2,0 mg, 2.1.7.4.3, S.25)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{max} : 280 nm

Positive ESI-HRMS: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 357,1705 (berechnet: $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5$, 357,1697)

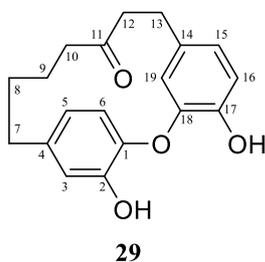
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ_{H} 6,90 (1H, d, $J = 8,4$ Hz, H-5), δ_{H} 6,57 (1H, d, $J = 8,4$ Hz, H-6), δ_{H} 3,16 (1H, dt, $J = 13,1; 5,5$ Hz, H-7a), δ_{H} 2,40 (1H, m, H-7b), δ_{H} 1,64 (1H, m, H-8a), δ_{H} 1,80 (1H, m, H-8b), δ_{H} 1,58 (1H, m, H-9a), δ_{H} 1,58 (1H, m, H-9b), δ_{H} 2,08 (1H, dquart, $J = 19,0; 5,3$ Hz, H-10a), δ_{H} 1,76 (1H, m, H-10b), δ_{H} 2,34 (2H, m, H₂-12), δ_{H} 2,99 (1H, ddd, $J = 16,2; 9,3; 2,0$ Hz, H-13a), δ_{H} 2,74 (1H, ddd, $J = 16,1; 8,4; 1,9$ Hz, H-13b), δ_{H} 6,68 (1H, dd, $J = 8,2; 2,1$ Hz,

H-15), δ_{H} 6,82 (1H, dd, $J = 8,2$ Hz, H-16), δ_{H} 5,56 (1H, d, $J = 2,1$ Hz, H-19), δ_{H} 3,98 (3H, s, 2-OCH₃), δ_{H} 3,93 (3H, s, 17-OCH₃)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{C} 145,6 (C-1), δ_{C} 139,8 (C-2), δ_{C} 148,0 (C-3), δ_{C} 124,8 (C-4), δ_{C} 126,1 (C-5), δ_{C} 115,9 (C-6), δ_{C} 29,9 (C-7), δ_{C} 24,7 (C-8), δ_{C} 19,1 (C-9), δ_{C} 46,2 (C-10), δ_{C} 210,1 (C-11), δ_{C} 41,2 (C-12), δ_{C} 27,2 (C-13), δ_{C} 134,3 (C-14), δ_{C} 121,7 (C-15), δ_{C} 112,0 (C-16), δ_{C} 146,5 (C-17), δ_{C} 149,1 (C-18), δ_{C} 113,1 (C-19), δ_{C} 61,7 (2-OCH₃), δ_{C} 56,3 (17-OCH₃)

Bemerkungen: Die NMR Daten sind identisch mit Liu et al. (2007) und Müller und Leistner (1978).

3.2.1.4.3 Pterocarine (29)



Fraktion: D1+2K7H6 (1,1 mg, 2.1.7.4.4, S.26)

Aussehen: beiges Pulver

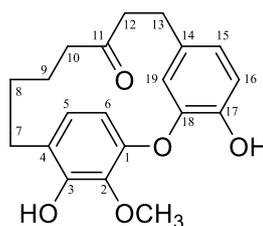
Negative ESI-HRMS: [M-H]⁻ m/z 311,1293 (berechnet: C₁₉H₁₉O₄, 311,1289)

¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,85 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-3), δ_{H} 6,78 (1H, dd, $J = 8,1$; 1,9 Hz, H-5), δ_{H} 6,84 (1H, d, $J = 7,9$ Hz, H-6), δ_{H} 2,64 (1H, dt, $J = 13,2$; 6,7 Hz, H-7a), δ_{H} 2,69 (1H, dt, $J = 13,3$; 6,9 Hz, H-7b), δ_{H} 1,67 (2H, m, H₂-8), δ_{H} 1,53 (2H, m, H₂-9), δ_{H} 1,92 (2H, m, H₂-10), δ_{H} 2,32 (2H, ddd, $J = 13,2$; 8,8, 2,5 Hz, H₂-12), δ_{H} 1,67 (1H, m, H-13a), δ_{H} 2,77 (1H, m, H-13b), δ_{H} 6,54 (1H, dd, $J = 8,2$; 2,0 Hz, H-15), δ_{H} 5,59 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-16), δ_{H} 6,70 (1H, d, $J = 8,1$ Hz, H-19)

¹³C-NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 143,0 (C-1), δ_{C} 151,4 (C-2), δ_{C} 119,7 (C-3), δ_{C} 141,1 (C-4), δ_{C} 122,9 (C-5), δ_{C} 125,1 (C-6), δ_{C} 36,6 (C-7), δ_{C} 28,2 (C-8), δ_{C} 20,3 (C-9), δ_{C} 47,4 (C-10), δ_{C} 213,1 (C-11), δ_{C} 42,2 (C-12), δ_{C} 28,3 (C-13), δ_{C} 134,4 (C-14), δ_{C} 122,7 (C-15), δ_{C} 117,0 (C-16), δ_{C} 144,9 (C-17), δ_{C} 149,4 (C-18), δ_{C} 114,0 (C-19)

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Shen und Sun (2011).

3.2.1.4.4 Myricatomentogenin (30)



30

Fraktion: D1+2K7H7 (0,8 mg, 2.1.7.4.4, S.26)

Aussehen: beiges Pulver

UV λ_{max} : 280 nm

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 343,1542 (berechnet: $C_{20}H_{23}O_5$, 343,1540)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,88 (1H, d, $J = 8,3$ Hz, H-5), δ_{H} 6,44 (1H, d, $J = 8,3$ Hz, H-6), δ_{H} 2,33 (1H, m, H-7a), δ_{H} 3,17 (1H, m, H-7b), δ_{H} 1,66 (1H, m, H-8a), δ_{H} 1,80 (1H, m, H-8b), δ_{H} 1,51 (2H, m, H₂-9), δ_{H} 1,72 (1H, m, H-10a), δ_{H} 2,21 (1H, m, H-10b), δ_{H} 2,27 (1H, m, H-12a), δ_{H} 2,35 (1H, m, H-12b), δ_{H} 2,61 (1H, dd, $J = 16,3; 7,6$ Hz, H-13a), δ_{H} 2,92 (1H, dd, $J = 16,1; 10,1$ Hz, H-13b), δ_{H} 6,54 (1H, dd, $J = 8,2; 2,1$ Hz, H-15), δ_{H} 6,70 (1H, d, $J = 8,1$ Hz, H-16), δ_{H} 5,52 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-19), δ_{H} 3,83 (3H, s, 2-OCH₃)

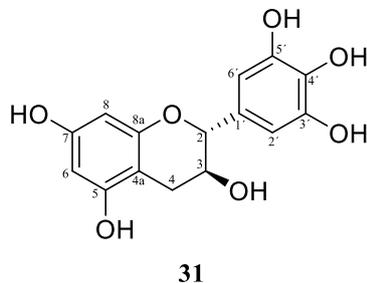
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 148,2 (C-1), δ_{C} 142,3 (C-2), δ_{C} 150,8 (C-3), δ_{C} 127,0 (C-4), δ_{C} 127,3 (C-5), δ_{C} 115,9 (C-6), δ_{C} 31,2 (C-7), δ_{C} 25,4 (C-8), δ_{C} 20,2 (C-9), δ_{C} 47,2 (C-10), δ_{C} 213,1 (C-11), δ_{C} 42,1 (C-12), δ_{C} 28,0 (C-13), δ_{C} 134,2 (C-14), δ_{C} 122,7 (C-15), δ_{C} 116,9 (C-16), δ_{C} 149,6 (C-17), δ_{C} 144,9 (C-18), δ_{C} 114,1 (C-19), δ_{C} 61,8 (2-OCH₃)

Bemerkungen: Die $^1\text{H-NMR}$ Daten sind konsistent mit den von Morihara et al. (1997) publizierten Werten. Die $^{13}\text{C-NMR}$ Daten sind hier zum ersten Mal aufgeführt.

3.2.1.5 Flavonoide

3.2.1.5.1 Flavan-3-ole

3.2.1.5.1.1 (+)-Gallocatechin (31)



Fraktion: G7H1 (13,4 mg, 2.1.9.4.1, S.70)

Aussehen: hellgelbes Pulver

UV λ_{\max} : 223 nm, 296 nm, 315 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -24,0$ (c 1,12 in MeOH)

CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -6,90 (207), -1,68 (226), -1,50 (281)

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 307,0812 (berechnet: $C_{15}H_{15}O_7$, 307,0812)

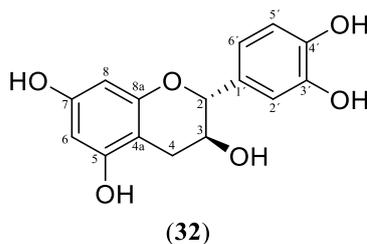
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 4,52 (1H, d, $J = 7,1$ Hz, H-2), δ_{H} 3,96 (1H, m, H-3), δ_{H} 2,80 (1H, dd, $J = 16,1; 5,3$ Hz, H-4a), δ_{H} 2,49 (1H, dd, $J = 16,1; 7,8$ Hz, H-4b), δ_{H} 5,91 (1H, d, $J = 1,7$ Hz, H-6), δ_{H} 5,85 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), δ_{H} 6,39 (1H, d, $J = 1,7$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,39 (1H, d, $J = 1,7$ Hz, H-6')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 82,6 (C-2), δ_{C} 68,8 (C-3), δ_{C} 28,1 (C-4), δ_{C} 100,7 (C-4a), δ_{C} 157,6* (C-5), δ_{C} 96,3 (C-6), δ_{C} 157,8* (C-7), δ_{C} 95,5 (C-8), δ_{C} 156,8 (C-8a), δ_{C} 131,6 (C-1'), δ_{C} 107,2 (C-2'), δ_{C} 146,9 (C-3'), δ_{C} 134,0 (C-4'), δ_{C} 146,9 (C-5'), δ_{C} 107,2 (C-6')

* austauschbar

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit An et al. (2005b). Der gemessene Drehwert ist dagegen stark unterschiedlich zu dem (Lit.: $[\alpha]_{\text{D}} = 150$) von An et al. (2005b) ermittelten Wert. Dies könnte auf Verunreinigungen zurückzuführen sein. Das CD-Spektrum dagegen weist eindeutig auf das 2R, 3S Enantiomer hin, da es anstatt eines positiven, wie bei (-)-Gallocatechin Hashida et al. (2009), einen negativen Cotton-Effekt im Bereich um 280 nm aufweist.

3.2.1.5.1.2 (+)-Catechin (32)



Fraktion: G6M5 (294,2 mg, 2.1.9.3.1, S.66)

Aussehen: beiges Pulver

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -4,8$ (c 2,12 in MeOH)

CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -2,30 (225), -0,91 (278)

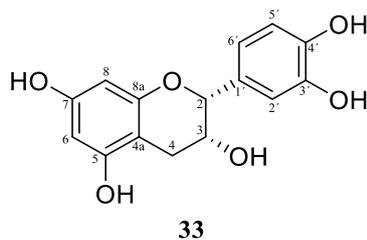
Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 289,0718 (berechnet: $C_{15}H_{13}O_6$, 289,0718)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 4,54 (1H, d, $J = 7,4$ Hz, H-2), δ_{H} 3,95 (1H, dt, $J = 7,6$; 5,5 Hz, H-3), δ_{H} 2,81 (1H, dd, $J = 16,2$; 5,4 Hz, H-4a), δ_{H} 2,48 (1H, dd, $J = 16,1$, 8,1 Hz, H-4b), δ_{H} 5,91 (1H, dd, $J = 1,8$ Hz, H-6), δ_{H} 5,84 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-8), δ_{H} 6,81 (1H, d, $J = 1,8$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,73 (1H, d, $J = 8,1$ Hz, H-5'), δ_{H} 6,68 (1H, dd, $J = 8,2$; 1,7 Hz, H-6')

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 81,4 (C-2), δ_{C} 67,4 (C-3), δ_{C} 27,1 (C-4), δ_{C} 99,5 (C-4a), δ_{C} 156,2 (C-5), δ_{C} 95,0 (C-6), δ_{C} 155,5 (C-7), δ_{C} 94,2 (C-8), δ_{C} 156,4 (C-8a), δ_{C} 130,8 (C-1'), δ_{C} 113,9 (C-2'), δ_{C} 144,8 (C-3'), δ_{C} 144,8 (C-4'), δ_{C} 114,8 (C-5'), δ_{C} 118,8 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit den von Kashiwada et al. (1986) veröffentlichten Daten. Allerdings liegt der der gemessene Drehwert, im Gegensatz zur Literatur (Lit.: $[\alpha]_{\text{D}} = 10,8$), im negativen Bereich. Diese Diskrepanz könnte an der fehlenden Aufreinigung durch die HPLC liegen. Auf eine weitere Aufreinigung wurde aufgrund der relativ guten Reinheit nach der MCI-Gelpermeationschromatographie verzichtet. Das CD-Spektrum ist in relativ guter Übereinstimmung mit dem von Korver und Wilkins (1971), weshalb die Verbindung als 2*R*,3*S* Catechin identifiziert wurde.

3.2.1.5.1.3 (-)-Epicatechin (33)



Fraktion: G6M7 (20,1 mg, 2.1.9.3.1, S.66)

Aussehen: beiges Pulver

$$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -60,2 \text{ (c } 0,18 \text{ in MeOH)}$$

CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -13,20 (208), -1,95 (245), -1,55 (281)

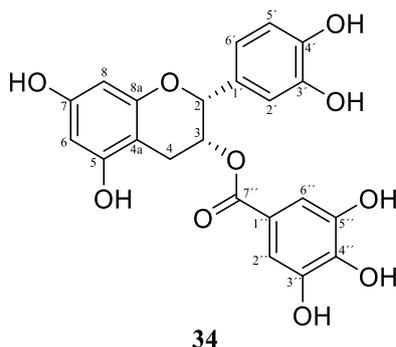
Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 289,0720 (berechnet: $C_{15}H_{13}O_6$, 289,0718)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 4,77 (1H, br s, H-2), δ_{H} 4,16 (1H, m, H-3), δ_{H} 2,81 (1H, dd, $J = 16,7; 4,6$ Hz, H-4a), δ_{H} 2,69 (1H, dd, $J = 16,9; 2,9$ Hz, H-4b), δ_{H} 5,89 (1H, d, $J = 2,3$ Hz, H-6), δ_{H} 5,87 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-8), δ_{H} 6,93 (1H, d, $J = 1,8$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,71 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5'), δ_{H} 6,75 (1H, dd, $J = 8,3; 1,8$ Hz, H-6')

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 78,5 (C-2), δ_{C} 66,1 (C-3), δ_{C} 27,9 (C-4), δ_{C} 98,7 (C-4a), δ_{C} 156,3 (C-5), δ_{C} 95,0 (C-6), δ_{C} 156,0 (C-7), δ_{C} 94,5 (C-8), δ_{C} 156,6 (C-8a), δ_{C} 130,9 (C-1'), δ_{C} 113,9 (C-2'), δ_{C} 144,4 (C-3'), δ_{C} 144,6 (C-4'), δ_{C} 118,0 (C-5'), δ_{C} 114,5 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten stimmen mit (Kashiwada et al. 1990) überein. Der negative Drehwert (Kashiwada et al. 1990, $[\alpha]_{\text{D}} = -53,6$) sowie das CD-Spektrum, das einen negativen Cotton-Effekt in der Region um die 280 nm zeigt, deuten stark auf das $2R,3R$ Enantiomer hin (Korver und Wilkins 1971; Rinaldo et al. 2010).

3.2.1.5.1.4 (-)-Epicatechin-3-O-gallat (34)



Fraktion: G9M9H2 (16,4 mg, 2.1.9.4.7, S.75)

Aussehen: braunes Pulver

UV λ_{\max} : 280 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -56,1$ (c 0,18 in MeOH)

CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -26,67 (208), -7,00 (225), -2,98 (283)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 441,0838 (berechnet: $C_{22}H_{17}O_{10}$, 441,0827)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, 233 K): δ_{H} 5,00 (1H, br s, H-2), δ_{H} 5,47 (1H, m, H-3), δ_{H} 2,97 (1H, dd, $J = 17,2; 4,3$ Hz, H-4 α), δ_{H} 2,79 (1H, brd, $J = 16,6$ Hz, H-4 β), δ_{H} 5,91 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-6), δ_{H} 5,88 (1H, d, $J = 2,3$ Hz, H-8), δ_{H} 6,89 (1H, d, $J = 1,8$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,67 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5'), δ_{H} 6,80 (1H, dd, $J = 8,3; 1,8$ Hz, H-6'), δ_{H} 6,92 (1H, s, H-2''), δ_{H} 6,92 (1H, s, H-6'')

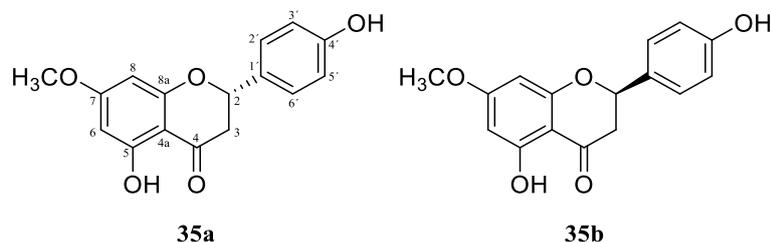
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOD, 233 K): δ_{C} 78,5 (C-2), δ_{C} 69,8 (C-3), δ_{C} 27,0 (C-4), δ_{C} 98,9 (C-4a), δ_{C} 157,2 (C-5), δ_{C} 95,9 (C-6), δ_{C} 158,0* (C-7), δ_{C} 95,4 (C-8), δ_{C} 157,8* (C-8a), δ_{C} 131,3 (C-1'), δ_{C} 114,7 (C-2'), δ_{C} 145,8 (C-3'), δ_{C} 145,9 (C-4'), δ_{C} 115,6 (C-5'), δ_{C} 119,2 (C-6'), δ_{C} 120,9 (C-1''), δ_{C} 109,6 (C-2''), δ_{C} 146,2 (C-3''), δ_{C} 139,6 (C-4''), δ_{C} 146,2 (C-5''), δ_{C} 109,6 (C-6''), δ_{C} 167,3 (C-7'')

*austauschbar

Bemerkungen: Die NMR Daten sowie der negative Drehwert stehen in Übereinstimmung mit Braca et al. (2003) bzw. mit Nonaka et al. (1981, $[\alpha]_{\text{D}} = -160,6$).

3.2.1.5.2 Flavanone

3.2.1.5.2.1 (-)-(S)-und (+)-(R)-Sakuranetin (35a/35b)



Fraktion: D1+2K7H8 (1,0 mg, 2.1.7.4.4, S.26)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{\max} : 230 nm, 285 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -21,7$ (c 0,13 in MeOH)

CD (c $2,5 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -0,54 (210), -0,34 (229), 0,78 (257), 0,63 (322)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 285,0773 (berechnet: $C_{16}H_{13}O_5$, 285,0768)

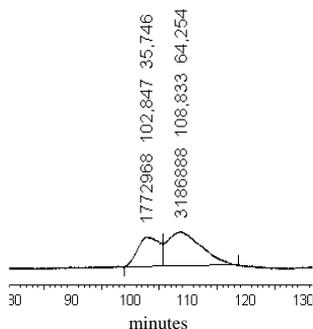


Abbildung 54 Ausschnitt aus dem HPLC Chromatogramm der chiralen, analytischen Auftrennung von (-)-(S)-und (+)-(R)-Sakuranetin Methode vgl. 2.1.10, S.77.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 5,37 (1H, dd, $J = 12,9; 2,9$ Hz, H-2), δ_{H} 2,73 (1H, dd, $J = 17,1; 3,1$ Hz, H-3a), δ_{H} 3,14 (1H, dd, $J = 17,1; 13,0$ Hz, H-3b), δ_{H} 6,03 (1H, d, $J = 2,4$ Hz, H-6), δ_{H} 6,05 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-8), δ_{H} 7,32 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,81 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-3'), δ_{H} 6,81 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-5'), δ_{H} 7,32 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-6'), δ_{H} 3,85 (3H, s, 7-OCH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 80,6 (C-2), δ_{C} 44,1 (C-3), δ_{C} 198,2 (C-4), δ_{C} 104,1 (C-4a), δ_{C} 164,7 (C-5), δ_{C} 95,7 (C-6), δ_{C} 169,6 (C-7), δ_{C} 94,9 (C-8), δ_{C} 165,3 (C-8a), δ_{C} 131,0 (C-1'), δ_{C} 129,1 (C-2'), δ_{C} 116,3 (C-3'), δ_{C} 164,7 (C-4'), δ_{C} 116,3 (C-5'), δ_{C} 129,1 (C-6'), δ_{C} 56,3 (7-OCH₃)

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit den von Vasconcelos et al. (1998) publizierten Daten. Da es sich bei der Fraktion vermutlich um ein Enantiomergemisch handelt, wurde sie einer chiralen HPLC Analytik unterzogen (2.1.10, S.77). Wie in Abbildung 54 zu sehen ist, konnten die beiden Enantiomere nach 102,8 bzw. 108,8 min angetrennt werden, wobei das später eluierende Enantiomer in leichtem Überschuss vorhanden ist. Dabei könnte es sich um das

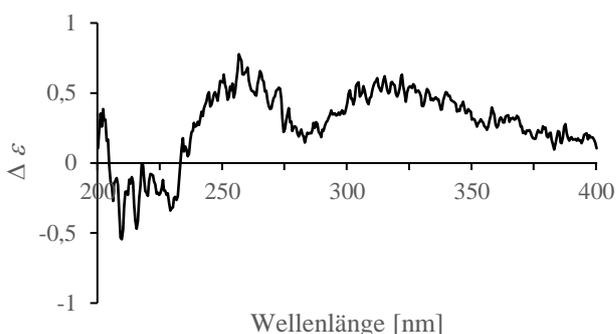
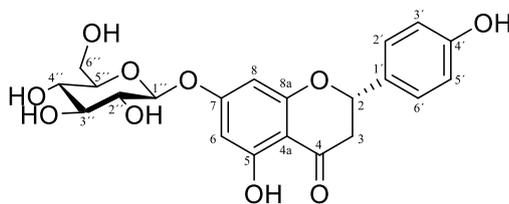


Abbildung 55 CD-Spektrum von 35a/35b.

S-Enantiomer handeln, da der gemessene Drehwert ähnlich dem von Jerz et al. (2005, $[\alpha]_D = -9$) ist. Außerdem ähnelte das CD-Spektrum (Abbildung 55) dem des *S*-Enantiomers (Takemoto et al. 2008).

3.2.1.5.2.2 Prunin ((2*S*)-Naringenin-7-*O*- β -D-glucopyranosid, 36)



36

Fraktion: S5M9H6 (10,8 mg, 2.1.8.5.29, S.62)

Aussehen: gelbes Pulver

$$[\alpha]_D^{26} = -77,9 \text{ (c 0,54 in MeOH)}$$

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 435,1285 (berechnet: $C_{21}H_{23}O_{10}$, 435,1286)

1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 5,37 (1H, dd, $J = 13,0; 2,8$ Hz, H-2), δ_H 2,73 (1H, dd, $J = 17,1; 3,1$ Hz, H-3a), δ_H 3,15 (1H, dd, $J = 17,1; 13,1$ Hz, H-3b), δ_H 6,17 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-6), δ_H 6,20 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-8), δ_H 7,31 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-2'), δ_H 6,81 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-3'), δ_H 6,81 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-5'), δ_H 7,31 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-6'), δ_H 4,96 (1H, d, $J = 7,3$ Hz, H-1''), δ_H 3,43 (1H, m, H-2''), δ_H 3,44 (1H, m, H-3''), δ_H 3,38 (1H, dd, $J = 9,2; 9,2$ Hz, H-4''), δ_H 3,44 (1H, m, H-5''), δ_H 3,68 (1H, dd, $J = 12,2; 5,4$ Hz, H-6''a), δ_H 3,87 (1H, dd, $J = 12,2; 2,0$ Hz, H-6''b)

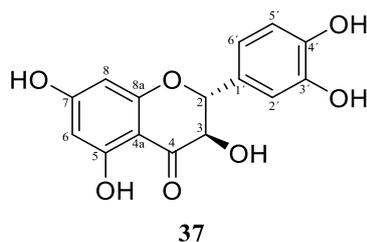
^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_C 80,7 (C-2), δ_C 44,2 (C-3), δ_C 198,5 (C-4), δ_C 104,9 (C-4a), δ_C 165,0 (C-5), δ_C 98,0 (C-6), δ_C 167,0 (C-7), δ_C 96,9 (C-8), δ_C 164,6 (C-8a), δ_C 130,9 (C-1')

δ_c 129,1 (C-2'), δ_c 116,3 (C-3'), δ_c 159,1 (C-4'), δ_c 116,3 (C-5'), δ_c 129,1 (C-6'), δ_c 101,2 (C-1''), δ_c 74,6 (C-2''), δ_c 77,8 (C-3''), δ_c 71,1 (C-4''), δ_c 78,3 (C-5''), δ_c 62,3 (C-6'')

Bemerkungen: Die NMR Daten stimmen mit Rayyan et al. (2005) und der Drehwert mit Hasegawa und Shirato (1952, $[\alpha]_D = -41,8$) überein.

3.2.1.5.3 Flavanonole

3.2.1.5.3.1 (2*R*, 3*R*)-Taxifolin (37)



Fraktion: G7H4H1 (4,4 mg, 2.1.9.4.2, S.71)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{\max} : 290 nm, 320 nm

$[\alpha]_D^{25} = 42,6$ (c 1,12 in MeOH)

CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -4,48 (208), 3,24 (222), 1,16 (255), -3,26 (296), 1,51 (328)

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 305,0660 (berechnet: C₁₅H₁₃O₇, 305,0656)

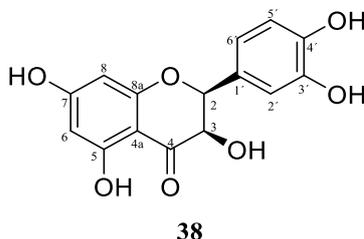
¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 4,90 (1H, d, $J = 11,4$ Hz, H-2), δ_H 4,49 (1H, d, $J = 11,5$ Hz, H-3), δ_H 5,86 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-6), δ_H 5,90 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-8), δ_H 6,95 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-2'), δ_H 6,79 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-5'), δ_H 6,84 (1H, dd, $J = 8,1; 2,0$ Hz, H-6')

¹³C-NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_c 85,1 (C-2), δ_c 73,7 (C-3), δ_c 198,2 (C-4), δ_c 101,7 (C-4a), δ_c 165,3 (C-5), δ_c 96,4 (C-6), δ_c 169,3 (C-7), δ_c 97,4 (C-8), δ_c 164,5 (C-8a), δ_c 129,9 (C-1'), δ_c 115,9 (C-2'), δ_c 146,3 (C-3'), δ_c 147,1 (C-4'), δ_c 116,1 (C-5'), δ_c 120,9 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Daten von Nonaka et al. (1987). Der positive Drehwert und das CD-Spektrum liefern den Hinweis, dass es sich bei der Verbindung um (+)-Taxifolin handeln könnte (Nonaka et al. 1987). Der Drehwert darf allerdings nicht als korrekter Wert angesehen werden, da in dieser Fraktion noch zu ca. 20 % (+)-Epitaxifolin vorliegt.

Allerdings müsste, falls es sich um (-)-Taxifolin handeln sollte, der positive Drehwert weitaus niedriger ausfallen.

3.2.1.5.3.2 (2*S*, 3*R*)-Epitaxifolin (38)



38

Fraktion: G7H4H1 (4,4 mg, 2.1.9.4.2, S.71)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{\max} : 290 nm, 320 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 42,6$ (c 1,12 in MeOH)

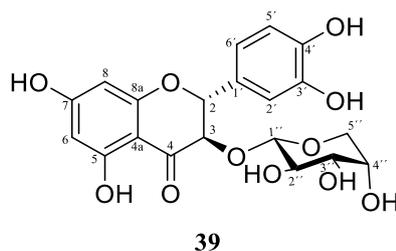
Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 305,0660 (berechnet: $C_{15}H_{13}O_7$, 305,0656)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 5,28 (1H, d, $J = 2,7$ Hz, H-2), δ_{H} 4,17 (1H, d, $J = 2,8$ Hz, H-3), δ_{H} 5,89 (1H, d, $J = 2,1$ Hz, H-6), δ_{H} 5,93 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), δ_{H} 6,99 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,75 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5'), δ_{H} 6,82 (1H, dd, $J = 8,2; 2,0$ Hz, H-6')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 82,9 (C-2), δ_{C} 73,2 (C-3), δ_{C} 196,4 (C-4), δ_{C} 101,8 (C-4a), δ_{C} 165,9 (C-5), δ_{C} 97,3 (C-6), δ_{C} 169,1 (C-7), δ_{C} 96,4 (C-8), δ_{C} 164,4 (C-8a), δ_{C} 128,9 (C-1'), δ_{C} 115,9 (C-2'), δ_{C} 146,1 (C-3'), δ_{C} 146,5 (C-4'), δ_{C} 115,9 (C-5'), δ_{C} 120,1 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Daten von Nonaka et al. (1987). Der positive Drehwert liefert den Hinweis, dass es sich bei der Verbindung um (+)-Epitaxifolin (Nonaka et al. 1987, $[\alpha]_{\text{D}} = 58,8$) handeln könnte. Der Drehwert darf allerdings nicht als korrekter Wert angesehen werden, da in dieser Fraktion zum größten Teil (ca. 80 %) (+)-Taxifolin (Nonaka et al. 1987, $[\alpha]_{\text{D}} = 17,3$) vorlag. Allerdings müsste, falls es sich um (-)-Epitaxifolin (Nonaka et al. 1987, $[\alpha]_{\text{D}} = -59,5$) handeln sollte, der positive Drehwert weitaus niedriger ausfallen.

3.2.1.5.3.3 (2*R*, 3*R*)-Taxifolin-3-*O*- β -arabinopyranosid (39)



Fraktion: S5M7H6 (4,6 mg, 2.1.8.5.28, S.61)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{\max} : 292 nm, 330 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 27,3$ (c 0,13 in MeOH)

CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 2,52 (201), -1,99 (211), 2,65 (225), 1,01 (255), -3,56 (296), 1,05 (326)

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 437,1084 (berechnet: $C_{20}H_{21}O_{11}$, 437,1078)

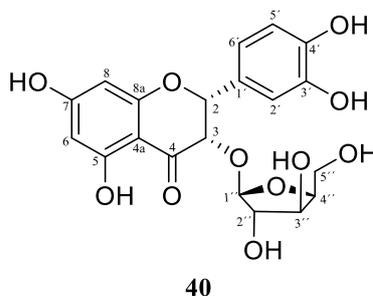
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 5,13 (1H, d, $J = 10,6$ Hz, H-2), δ_{H} 4,79 (1H, d, $J = 10,6$ Hz, H-3), δ_{H} 5,92 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-6), δ_{H} 5,90 (1H, d, $J = 1,7$ Hz, H-8), δ_{H} 6,96 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,79 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5'), δ_{H} 6,84 (1H, dd, $J = 8,1; 2,0$ Hz, H-6'), δ_{H} 3,83 (1H, brd, $J = 3,9$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,58 (1H, dd, $J = 6,0; 3,8$ Hz, H-2''), δ_{H} 3,54 (1H, dd, $J = 5,8; 3,0$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,79 (1H, dt, $J = 7,3; 3,6$ Hz, H-4'), δ_{H} 3,91 (1H, dd, $J = 11,7; 7,4$ Hz, H-5''a), δ_{H} 3,37 (1H, dd, $J = 11,7; 3,6$ Hz, H-5''b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 83,8 (C-2), δ_{C} 76,3 (C-3), δ_{C} 196,1 (C-4), δ_{C} 102,4 (C-4a), δ_{C} 165,5 (C-5), δ_{C} 97,4 (C-6), δ_{C} 169,0 (C-7), δ_{C} 96,4 (C-8), δ_{C} 164,3 (C-8a), δ_{C} 129,0 (C-1'), δ_{C} 115,6 (C-2'), δ_{C} 146,6 (C-3'), δ_{C} 147,5 (C-4'), δ_{C} 116,3 (C-5'), δ_{C} 120,7 (C-6'), δ_{C} 101,4 (C-1''), δ_{C} 71,1 (C-2''), δ_{C} 73,1 (C-3''), δ_{C} 66,8 (C-4''), δ_{C} 63,3 (C-5'')

Bemerkungen: Die NMR Daten stimmen mit Shahat et al. (1998) und Hosoi et al. (2006) überein. Hosoi et al. (2006) müsste bei der Verschiebung von H-8 ein Schreibfehler unterlaufen sein (δ_{H} 5,82 statt δ_{H} 5,90), da ansonsten alle Verschiebungen teilweise bis auf eine Dezimalstelle identisch sind. Der hier gemessene Drehwert ist genau entgegengesetzt zu dem ($[\alpha]_{\text{D}} = -25,7$) von Sakushima und Nishibe (1988). Das CD-Spektrum ist analog zu dem von Hosoi et al. (2006). Der negative Cotton-Effect bei 296 nm bzw. der positive Cotton-Effect bei 326 nm lassen auf eine 2*R*, 3*R* Konfiguration des Taxifolins schließen. Da leider keine der angegebenen Quellen die

Stereochemie des Zuckers ausreichend bestätigt hatte, konnte man hier nur von einer β -Arabinopyranose ausgehen. Die β -Konfiguration lässt sich anhand der kleinen Kopplungskonstanten, $^3J_{H1',H2''} = 3,9$ Hz belegen (Bergeron et al. 1998).

3.2.1.5.3.4 (Cis)-Taxifolin-3-O-xylofuranosid (40)



Fraktion: S5M7H10 (7,6 mg, 2.1.8.5.28, S.61)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{\max} (lg ϵ): 270 nm (3,87), 290 nm (4,00), 340 nm (3,75)

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -66,7$ (c 0,76 in MeOH)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 435,0936 (berechnet: $C_{20}H_{19}O_{11}$, 435,0933)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 5,40 (1H, brd, $J = 2,4$ Hz, H-2), δ_{H} 4,34 (1H, d, $J = 2,5$ Hz, H-3), δ_{H} 5,90 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-6), δ_{H} 5,95 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-8), δ_{H} 6,99 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,77 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5'), δ_{H} 6,86 (1H, dd, $J = 8,3; 2,5$ Hz, H-6'), δ_{H} 5,08 (1H, d, $J = 0,8$ Hz, H-1''), δ_{H} 3,91 (1H, dd, $J = 4,0; 1,3$ Hz, H-2''), δ_{H} 3,76 (1H, dd, $J = 7,1; 4,1$ Hz, H-3''), δ_{H} 3,20 (1H, m, H-4''), δ_{H} 3,45 (1H, dd, $J = 12,2; 4,4$ Hz, H-5''a), δ_{H} 3,54 (1H, dd, $J = 12,1; 2,9$ Hz, H-5''b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 82,0 (C-2), δ_{C} 75,2 (C-3), δ_{C} 194,4 (C-4), δ_{C} 102,0 (C-4a), δ_{C} 166,1 (C-5), δ_{C} 97,3 (C-6), δ_{C} 168,8 (C-7), δ_{C} 96,2 (C-8), δ_{C} 164,4 (C-8a), δ_{C} 128,7 (C-1'), δ_{C} 115,6 (C-2'), δ_{C} 146,1 (C-3'), δ_{C} 146,5 (C-4'), δ_{C} 116,1 (C-5'), δ_{C} 119,8 (C-6'), δ_{C} 107,9 (C-1''), δ_{C} 84,9 (C-2''), δ_{C} 78,2 (C-3''), δ_{C} 83,7 (C-4''), δ_{C} 61,9 (C-5'')

Bemerkungen: Die NMR Daten des Aglykanteils sind ähnlich zu S5M7H11 (41), woraus sich das Vorliegen eines Taxifolinderivates erschließen lässt. Die vicinale $^3J_{\text{HH}}$ Kopplung ($J \approx 2,4$ Hz) zwischen H-2 und H-3 deutete auf eine cis Konfiguration hin. Das anomere Proton des Zuckers (δ_{H} 5,08, H-1'') zeigte eine HMBC Kopplung mit C-3 (δ_{C} 75,2), worauf sich die

Glykosidierungsposition an C-3 beweisen läßt. Die chemischen Verschiebungen des Zuckers sind unterschiedlich zu einer Arabinofuranose. Vor allem der C-4'' (δ 83,7) Kohlenstoff ist weiter ins Hochfeld verschoben und auch alle weiteren Kohlenstoffverschiebungen sind sehr ähnlich der einer β -D-Xylofuranose (Ritchie et al. 1975). Die größere Kopplungskonstante ${}^3J_{H3'',4''} = 7,1$ Hz im Gegensatz zu ${}^3J_{H3'',4''} \approx 5$ Hz bei Arabinofuranosen deutete ebenfalls auf eine vicinale *cis*-Stellung der H-3'' und H-4'' Protonen hin. Durch Simulation der Diederwinkel an einer Xylofuranose und einer Arabinofuranose mittels Chem3D® (PerkinElmer) konnte gezeigt werden, dass die *cis*-Stellung der H-3''/H-4'' Protonen bei Xylofuranosen einen kleineren Winkel $\Phi \approx 45^\circ$ im Gegensatz zur *trans*-Stellung bei Arabinofuranosen ($\Phi \approx 90^\circ$) aufweisen (Abbildung 56). Unter Berücksichtigung der Karpluskurve sollte die ${}^3J_{H3'',4''}$ Kopplung bei Xylofuranosen demnach auch größer sein. Aufgrund fehlender Literaturdaten zu Naturstoffglykosiden mit Xylofuranosen muss diese Vermutung noch durch eine eingehendere Zuckeranalytik bestätigt werden.

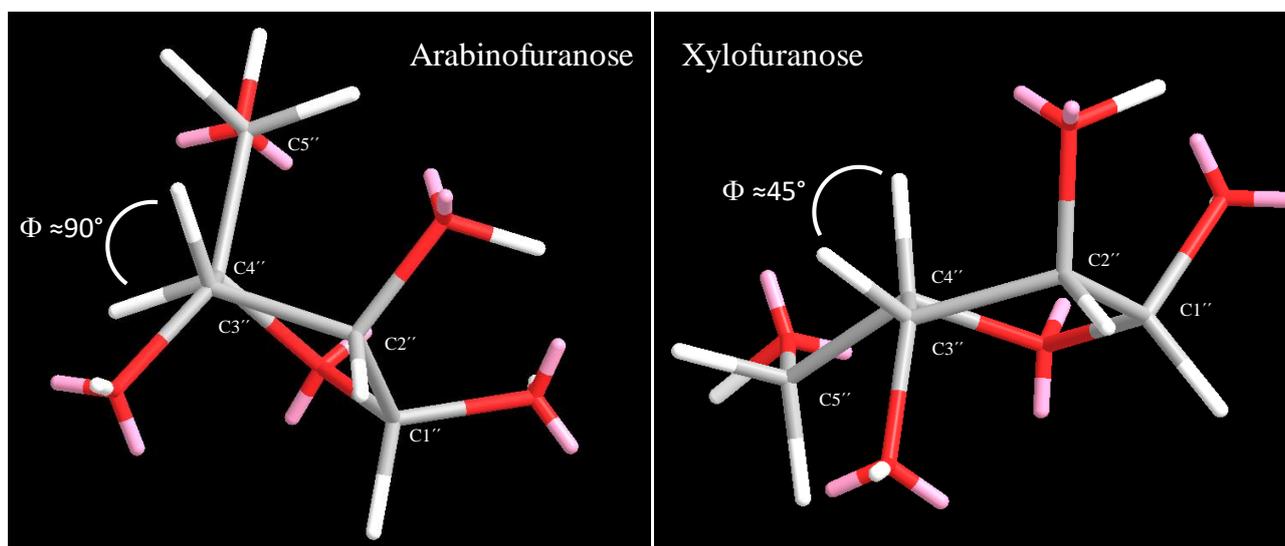
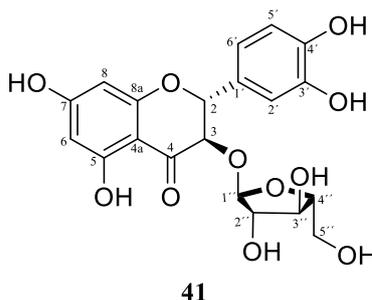


Abbildung 56 Simulation des Diederwinkels zwischen den vicinalen Protonen H-3'' und H-4'' einer Arabinofuranose und einer Xylofuranose mittels Chem3D® (PerkinElmer).

3.2.1.5.3.5 (2*R*, 3*R*)-Taxifolin-3-*O*- α -L-arabinofuranosid (41)

Fraktion: S5M7H11 (21,1 mg, 2.1.8.5.28, S.61)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{max} : 255 nm, 270 nm, 295 nm, 340 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -43,5$ (c 1,06 in MeOH)

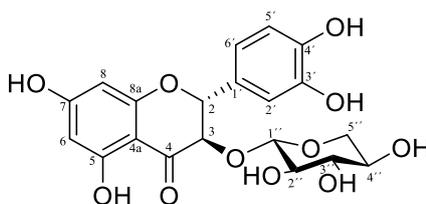
Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 435,0936 (berechnet: $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_{11}$, 435,0933)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 5,01 (1H, d, $J = 11,7$ Hz, H-2), δ_{H} 4,87 (1H, d, $J = 11,7$ Hz, H-3), δ_{H} 5,91 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-6), δ_{H} 5,89 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-8), δ_{H} 7,00 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,81 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-5'), δ_{H} 6,87 (1H, dd, $J = 8,1; 2,1$ Hz, H-6'), δ_{H} 4,18 (1H, br s, H-1'), δ_{H} 3,88 (1H, d, $J = 0,7$ Hz, H-2''), δ_{H} 3,77 (1H, m, H-3''), δ_{H} 4,24 (1H, dt, $J = 4,7, 2,9$ Hz, H-4''), δ_{H} 3,59 (1H, dd, $J = 11,7; 5,2$ Hz, H-5''a), δ_{H} 3,63 (1H, dd, $J = 11,6; 4,3$ Hz, H-5''b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 83,9 (C-2), δ_{C} 74,7 (C-3), δ_{C} 197,5 (C-4), δ_{C} 102,2 (C-4a), δ_{C} 165,4 (C-5), δ_{C} 97,4 (C-6), δ_{C} 169,1 (C-7), δ_{C} 96,5 (C-8), δ_{C} 164,6 (C-8a), δ_{C} 129,6 (C-1'), δ_{C} 115,7 (C-2'), δ_{C} 146,6 (C-3'), δ_{C} 147,5 (C-4'), δ_{C} 116,3 (C-5'), δ_{C} 120,8 (C-6'), δ_{C} 107,8 (C-1''), δ_{C} 81,1 (C-2''), δ_{C} 79,2 (C-3''), δ_{C} 88,9 (C-4''), δ_{C} 63,3 (C-5'')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Ishimaru et al. (1995). Da noch zu ca. 30 % Quercitin-3-*O*- α -L-arabinofuranosid vorliegt, kann der Drehwert nicht als korrekt angesehen werden. Er kommt aber sehr nahe in den Bereich von dem von Ishimaru et al. (1995, $[\alpha]_{\text{D}} = -32,0$) ermittelten Wert.

3.2.1.5.3.6 (2*R*, 3*R*)-Taxifolin-3-*O*- β -D-xylopyranosid (42)



42

Fraktion: S5M7H5 (1,5 mg, 2.1.8.5.28, S.61)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{\max} : 295 nm, 335 nm

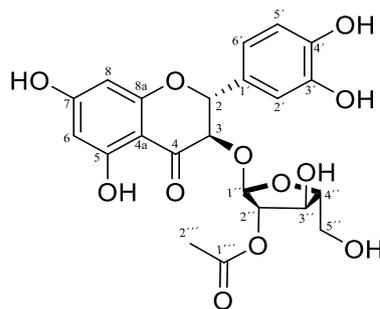
$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = 30,6$ (c 0,16 in MeOH)

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 437,1080 (berechnet: $C_{20}H_{21}O_{11}$, 437,1078)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 5,19 (1H, d, $J = 9,4$ Hz, H-2), δ_{H} 4,72 (1H, d, $J = 9,4$ Hz, H-3), δ_{H} 5,88 (1H, d, $J = 2,1$ Hz, H-6), δ_{H} 5,89 (1H, d, $J = 2,1$ Hz, H-8), δ_{H} 6,93 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,78 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5'), δ_{H} 6,81 (1H, dd, $J = 8,2; 2,0$ Hz, H-6'), δ_{H} 3,87 (1H, brd, $J = 5,8$ Hz, H-1''), δ_{H} 3,23 (1H, brd, $J = 5,9$ Hz, H-2''), δ_{H} 3,22 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-3''), δ_{H} 3,48 (1H, m, H-4''), δ_{H} 3,93 (1H, dd, $J = 11,7; 4,6$ Hz, H-5''a), δ_{H} 3,06 (1H, dd, $J = 11,8; 8,5$ Hz, H-5''b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 83,6 (C-2), δ_{C} 77,4 (C-3), δ_{C} 195,4 (C-4), δ_{C} 102,2 (C-4a), δ_{C} 165,7 (C-5), δ_{C} 96,6 (C-6), δ_{C} 169,2 (C-7), δ_{C} 97,5 (C-8), δ_{C} 164,1 (C-8a), δ_{C} 129,0 (C-1'), δ_{C} 115,6 (C-2'), δ_{C} 146,6 (C-3'), δ_{C} 147,4 (C-4'), δ_{C} 116,2 (C-5'), δ_{C} 120,8 (C-6'), δ_{C} 103,0 (C-1''), δ_{C} 73,4 (C-2''), δ_{C} 75,8 (C-3''), δ_{C} 70,8 (C-4''), δ_{C} 65,9 (C-5'')

Bemerkungen: Die NMR Daten und der Drehwert sind konsistent mit den Daten von Dübeler et al. (1997, $[\alpha]_{\text{D}} = 8,5$).

3.2.1.5.3.7 (*Trans*)-Taxifolin-3-*O*-(2'-*O*-acetyl)-arabinofuranosid (**43**)

43

Fraktion: S5M9H7 (53,4 mg, 2.1.8.5.29, S.62)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{\max} (lg ϵ): 290 nm (3,69), 325 nm (3,26)

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -7,3$ (c 1,07 in MeOH)

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 479,1183 (berechnet: $C_{22}H_{23}O_{12}$, 479,1184)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 5,04 (1H, d, $J = 11,5$ Hz, H-2), δ_{H} 4,74 (1H, d, $J = 11,5$ Hz, H-3), δ_{H} 5,93 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-6), δ_{H} 5,91 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-8), δ_{H} 6,98 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,79 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-5'), δ_{H} 6,83 (1H, dd, $J = 8,1; 2,0$ Hz, H-6'), δ_{H} 4,12 (1H, br s, H-1'), δ_{H} 4,89 (1H, brd, $J = 2,5$ Hz, H-2''), δ_{H} 3,89 (1H, dd, $J = 5,5; 2,5$ Hz, H-3''), δ_{H} 4,26 (1H, dt, $J = 5,3; 4,2$ Hz, H-4''), δ_{H} 3,56 (1H, dd, $J = 12,1; 5,6$ Hz, H-5''a), δ_{H} 3,66 (1H, dd, $J = 12,1; 3,9$ Hz, H-5''b), δ_{H} 1,97 (3H, s, CH_3 -2''')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 83,7 (C-2), δ_{C} 76,5 (C-3), δ_{C} 196,6 (C-4), δ_{C} 102,3 (C-4a), δ_{C} 165,4 (C-5), δ_{C} 97,5 (C-6), δ_{C} 169,0 (C-7), δ_{C} 96,5 (C-8), δ_{C} 164,4 (C-8a), δ_{C} 129,1 (C-1'), δ_{C} 115,5 (C-2'), δ_{C} 146,5 (C-3'), δ_{C} 147,3 (C-4'), δ_{C} 116,2 (C-5'), δ_{C} 120,7 (C-6'), δ_{C} 106,3 (C-1''), δ_{C} 84,5 (C-2''), δ_{C} 76,8 (C-3''), δ_{C} 86,6 (C-4''), δ_{C} 62,4 (C-5''), δ_{C} 171,4 (C-1'''), δ_{C} 20,6 (C-H₃-2''')

Bemerkungen: Mittels positivem ESI-HRMS konnte die Summenformel $C_{22}H_{22}O_{12}$ ermittelt werden. Die NMR Daten des Aglykons waren nahezu identisch mit **42** und somit wurde für die Grundstruktur das *trans*-Taxifolin ermittelt. Die restlichen Kohlenstoffsignale konnten einer Pentose (δ_{C} 106,3, δ_{C} 84,5, δ_{C} 76,8 und δ_{C} 86,6, δ_{C} 62,4) und einem Acylrest (δ_{C} 171,4 und 20,6) zugeordnet werden. Bei der Pentose handelte es sich aufgrund der sehr ähnlichen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zu **44** und **53** wahrscheinlich um eine Arabinofuranose. Die Acylierung

des C-2''-OH der Arabinose konnte mittels HMBC Korrelation zwischen $\text{CH}_3\text{-}2'''$ und C-2'' nachgewiesen werden (Abbildung 57). Um die absolute Stereochemie dieser neuen Verbindung abzuklären, sind noch weitere Analysen nötig.

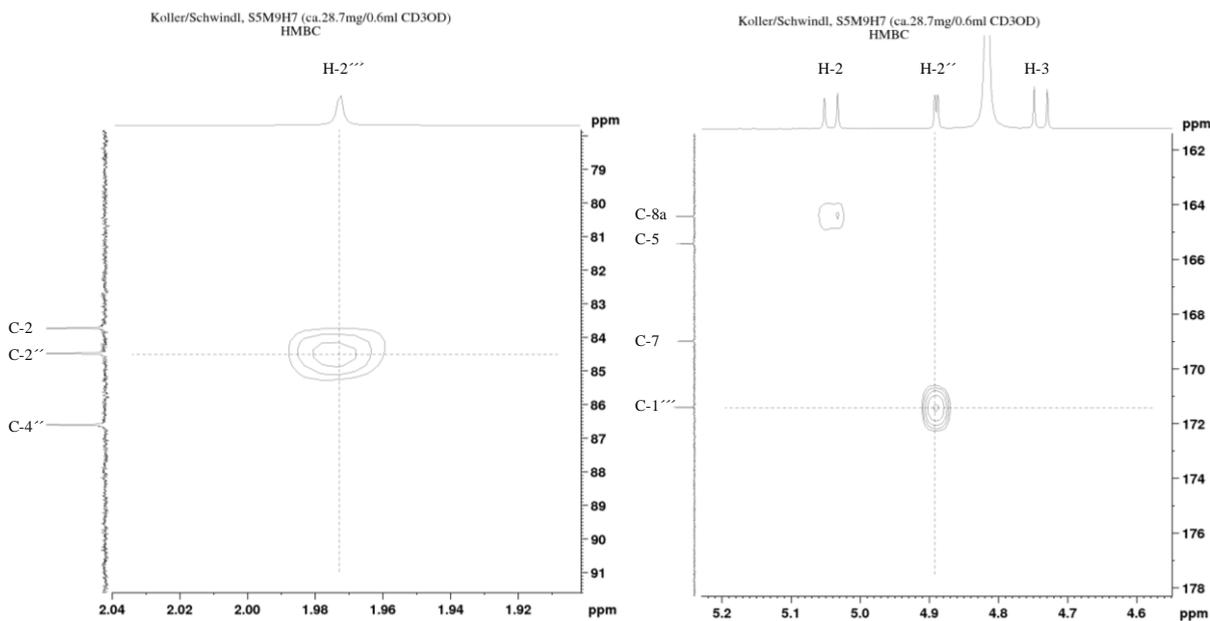
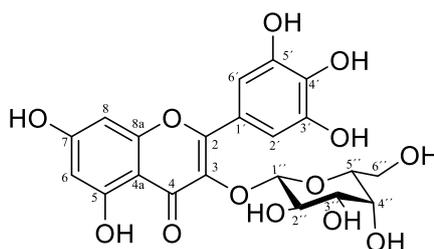


Abbildung 57 Ausschnitte aus dem HMBC Spektrum von **43**. Zu sehen ist eine 4J -Kopplung zwischen H-2''' und dem C-2'' (links) und eine 3J -Kopplung zwischen H-2'' und dem C-1''' (rechts), die die Acylierung der OH-Gruppe am C-2'' der Pentose beweisen.

3.2.1.5.4 Flavonole

3.2.1.5.4.1 Gmelinosid I (Myricetin 3-O- β -D-galactopyranosid, **44**)



44

Fraktion: S5M7H3 (1,4 mg, 2.1.8.5.28, S.61)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{max} : 260 nm, 305 nm, 365 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 131,7$ (c 0,04 in MeOH)

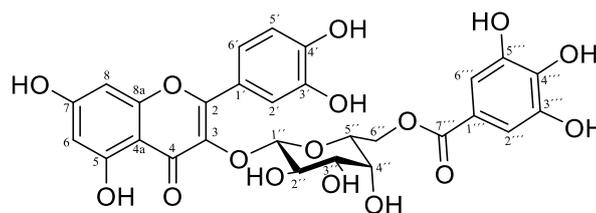
Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 481,0982 (berechnet: $C_{21}H_{21}O_{13}$, 481,0977)

1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 6,20 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), δ_H 6,39 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), δ_H 7,37 (1H, s, H-2'), δ_H 7,37 (1H, s, H-6'), δ_H 5,19 (1H, d, $J = 7,9$ Hz, H-1''), δ_H 3,82 (1H, dd, $J = 9,6; 7,9$ Hz, H-2''), δ_H 3,57 (1H, dd, $J = 9,5; 3,3$ Hz, H-3''), δ_H 3,86 (1H, brd, $J = 3,2$ Hz, H-4''), δ_H 3,48 (1H, brt, $J = 6,0$ Hz, H-5''), δ_H 3,65 (1H, dd, $J = 11,2; 6,1$ Hz, H-6''a), δ_H 3,57 (1H, dd, $J = 11,2; 6,3$ Hz, H-6''b)

^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_C 158,4 (C-2), δ_C 136,0 (C-3), δ_C 179,4 (C-4), δ_C 105,6 (C-4a), δ_C 163,1 (C-5), δ_C 99,9 (C-6), δ_C 166,1 (C-7), δ_C 94,6 (C-8), δ_C 158,4 (C-8a), δ_C 121,7 (C-1'), δ_C 109,9 (C-2'), δ_C 146,4 (C-3'), δ_C 138,1 (C-4'), δ_C 146,4 (C-5'), δ_C 109,9 (C-6'), δ_C 105,5 (C-1''), δ_C 73,3 (C-2''), δ_C 75,1 (C-3''), δ_C 70,0 (C-4''), δ_C 77,2 (C-5''), δ_C 61,9 (C-6'')

Bemerkungen: Die UV Daten stimmen mit von Korul'kina et al. (2004) publizierten Werten überein. Die ^{13}C NMR Daten sind konsistent mit Foo et al. (2000). Allerdings sind in der Literatur keine ausführlichen Protonenverschiebungen angegeben. Dass es sich bei dem Zucker um eine Galactose handeln muss, ergibt sich aus den kleineren Kopplungskonstanten zwischen H-4'' und H-3'' ($J = 3,2$ Hz) bzw. H-5'' ($J < 1$ Hz); Kopplung konnte nicht ausreichend aufgelöst werden, deswegen trägt sie zur Verbreiterung der Signale bei H-4'' und H-5'' bei). Der Drehwert ist verschieden zu dem von Leo et al. (2006) ermittelten Wert (Lit.: $[\alpha]_D = -52$).

3.2.1.5.4.2 Hyperin 6''-gallat (Quercetin 3-(6''-O-galloyl- β -D-galactosid), 45)



45

Fraktion: S5M7H7 (1,9 mg, 2.1.8.5.28, S.61)

Aussehen: weißlich-gelbes Pulver

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 617,1150 (berechnet: $C_{28}H_{25}O_{16}$, 617,1137)

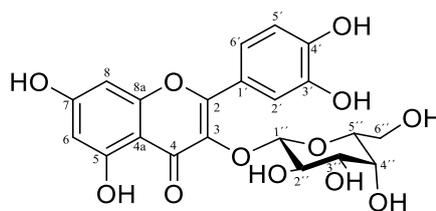
1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 6,18 (1H, d, $J = 2$ Hz, H-6), δ_H 6,37 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-8), δ_H 7,77 (1H, d, $J = 2,1$ Hz, H-2'), δ_H 6,81 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-5'), δ_H 7,55 (1H, dd, $J = 8,5; 2,1$ Hz, H-6'), δ_H 5,10 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-1''), δ_H 3,84 (1H, dd, $J = 9,5; 7,9$ Hz, H-2''), δ_H 3,58 (1H, dd, $J = 9,8; 3,5$ Hz, H-3''), δ_H 3,87 (1H, brd, $J = 3,2$ Hz, H-4''), δ_H 3,79 (1H, brdd, $J = 5,9;$

3,7 Hz, H-5'), δ_{H} 4,31 (1H, dd, $J = 11,0$; 7,0 Hz, H-6''a), δ_{H} 4,20 (1H, dd, $J = 11,0$; 5,8 Hz, H-6''b), δ_{H} 6,88 (1H, s, H-2'''), δ_{H} 6,88 (1H, s, H-6''')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 159,3 (C-2), δ_{C} 135,8 (C-3), n.d. (C-4), δ_{C} 105,5 (C-4a), δ_{C} 162,9 (C-5), δ_{C} 100,0 (C-6), δ_{C} 165,8 (C-7), δ_{C} 94,8 (C-8), δ_{C} 158,5 (C-8a), δ_{C} 122,8 (C-1'), δ_{C} 117,7 (C-2'), δ_{C} 145,9 (C-3'), δ_{C} 150,0 (C-4'), δ_{C} 116,3 (C-5'), δ_{C} 123,0 (C-6'), δ_{C} 105,6 (C-1''), δ_{C} 73,0 (C-2''), δ_{C} 75,0 (C-3''), δ_{C} 70,1 (C-4''), δ_{C} 74,5 (C-5''), δ_{C} 63,8 (C-6''), δ_{C} 121,2 (C-1'''), δ_{C} 110,1 (C-2'''), δ_{C} 146,3 (C-3'''), δ_{C} 140,0 (C-4'''), δ_{C} 146,3 (C-5'''), δ_{C} 110,1 (C-6'''), δ_{C} 168,1 (C-7''')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Kadota et al. (1990). Die Verbindung liegt zu ~ 18 % zusammen mit drei weiteren Substanzen vor, weswegen keine weiteren spektroskopischen Daten angegeben werden.

3.2.1.5.4.3 Hyperosid (Quercetin 3-O- β -D-galactosid, 46)



46

Fraktion: S5M7H8 (66,7 mg, 2.1.8.5.28, S.61)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{max} : 255 nm, 270 nm, 300 nm, 360 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -33,7$ (c 0,67 in MeOH)

Positive ESI-HRMS: $[\text{M}+\text{H}]^+ m/z$ 465,1033 (berechnet: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_{12}$, 465,1028)

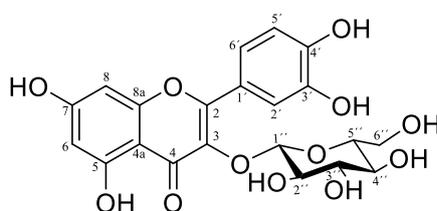
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,20 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), δ_{H} 6,40 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), δ_{H} 7,83 (1H, d, $J = 2,1$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,86 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-5'), δ_{H} 7,58 (1H, dd, $J = 8,4$; 2,2 Hz, H-6'), δ_{H} 5,16 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,81 (1H, dd, $J = 9,6$; 7,9 Hz, H-2''), δ_{H} 3,55 (1H, dd, $J = 9,7$; 3,4 Hz, H-3''), δ_{H} 3,84 (1H, brd, $J = 3,2$ Hz, H-4''), δ_{H} 3,46 (1H, dd, $J = 6,0$; 6,0 Hz, H-5''), δ_{H} 3,54 (1H, dd, $J = 11,1$; 6,5 Hz, H-6''a), δ_{H} 3,63 (1H, dd, $J = 11,2$; 6,0 Hz, H-6''b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 158,8 (C-2), δ_{C} 135,8 (C-3), δ_{C} 179,6 (C-4), δ_{C} 105,6 (C-4a), δ_{C} 163,0 (C-5), δ_{C} 99,9 (C-6), δ_{C} 166,1 (C-7), δ_{C} 94,7 (C-8), δ_{C} 158,5 (C-8a), δ_{C} 122,9 (C-

1'), δ_c 117,8 (C-2'), δ_c 145,8 (C-3'), δ_c 150,0 (C-4'), δ_c 116,1 (C-5'), δ_c 122,9 (C-6'), δ_c 105,4 (C-1''), δ_c 73,2 (C-2''), δ_c 75,1 (C-3''), δ_c 70,0 (C-4''), δ_c 77,2 (C-5''), δ_c 61,9 (C-6'')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit den Daten bei Cota et al. (2012). Der Drehwert stimmt mit Eskalieva et al. (2004, $[\alpha]_D = -71,5$) überein.

3.2.1.5.4.4 Isoquercitrin (Quercetin-3-O- β -D-glucopyranosid, 47)



47

Fraktion: S5M7H9 (25,6 mg, 2.1.8.5.28, S.61)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{\max} : 260 nm, 295 nm, 360 nm

$[\alpha]_D^{26} = -8,9$ (c 1,28 in MeOH)

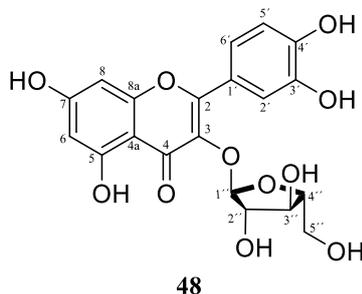
Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 465,1035 (berechnet: $C_{21}H_{21}O_{12}$, 465,1028)

1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 6,19 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), δ_H 6,38 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), δ_H 7,70 (1H, d, $J = 2,1$ Hz, H-2'), δ_H 6,85 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-5'), δ_H 7,57 (1H, dd, $J = 8,7; 1,9$ Hz, H-6'), δ_H 5,24 (1H, d, $J = 7,6$ Hz, H-1''), δ_H 3,48 (1H, dd, $J = 9,3; 7,7$ Hz, H-2''), δ_H 3,42 (1H, dd, $J = 9,0; 9,0$ Hz, H-3''), δ_H 3,34 (1H, dd, $J = 9,2; 9,2$ Hz, H-4''), δ_H 3,22 (1H, ddd, $J = 9,6; 5,4; 2,4$ Hz, H-5''), δ_H 3,57 (1H, dd, $J = 11,7; 5,4$ Hz, H-6''a), δ_H 3,70 (1H, dd, $J = 11,9; 2,2$ Hz, H-6''b)

^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_c 159,0 (C-2), δ_c 135,6 (C-3), δ_c 179,5 (C-4), δ_c 105,7 (C-4a), δ_c 163,0 (C-5), δ_c 99,9 (C-6), δ_c 166,0 (C-7), δ_c 94,7 (C-8), δ_c 158,5 (C-8a), δ_c 123,1 (C-1'), δ_c 117,6 (C-2'), δ_c 145,9 (C-3'), δ_c 149,8 (C-4'), δ_c 116,0 (C-5'), δ_c 123,2 (C-6'), δ_c 104,3 (C-1''), δ_c 75,7 (C-2''), δ_c 78,1 (C-3''), δ_c 71,2 (C-4''), δ_c 78,4 (C-5''), δ_c 62,5 (C-6'')

Bemerkungen: Die NMR Daten stimmen mit den bei Bouktaib et al. (2002) zu findenden überein. Nur der Drehwert ist weniger negativ als bei Bouktaib et al. (2002) beschrieben (Lit.: $[\alpha]_D = -71,5$). Dies könnte durch Verunreinigungen verursacht sein.

3.2.1.5.4.5 Avicularin (Quercetin-3-O- α -L-arabinofuranosid, 48)



Fraktion: S5M7H13 (20,5 mg, 2.1.8.5.28, S.61)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{\max} : 259 nm, 270 nm, 295 nm, 350 nm

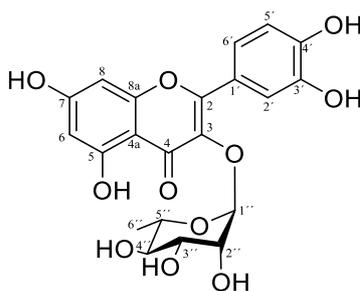
$$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -144,3 \text{ (c 1,03 in MeOH)}$$

Positive ESI-HRMS: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 435,0927 (berechnet: $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_{11}$, 435,0922)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,19 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-6), δ_{H} 6,37 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-8), δ_{H} 7,52 (1H, d, $J = 2,1$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,89 (1H, d, $J = 8,3$ Hz, H-5'), δ_{H} 7,48 (1H, dd, $J = 8,4$; 2,0 Hz, H-6'), δ_{H} 5,46 (1H, br s, H-1'), δ_{H} 4,33 (1H, brd, $J = 2,5$ Hz, H-2''), δ_{H} 3,91 (1H, dd, $J = 5,1$; 3,0 Hz, H-3''), δ_{H} 3,86 (1H, dt, $J = 4,4$; 4,7 Hz, H-4''), δ_{H} 3,49 (1H, dd, $J = 12,2$; 4,9 Hz, H-5''a), δ_{H} 3,51 (1H, dd, $J = 12,2$; 3,9 Hz, H-5''b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 159,3 (C-2), δ_{C} 134,9 (C-3), δ_{C} 180,0 (C-4), δ_{C} 105,6 (C-4a), δ_{C} 163,0 (C-5), δ_{C} 99,9 (C-6), δ_{C} 166,0 (C-7), δ_{C} 94,8 (C-8), δ_{C} 158,5 (C-8a), δ_{C} 123,1 (C-1'), δ_{C} 116,8 (C-2'), δ_{C} 146,3 (C-3'), δ_{C} 149,8 (C-4'), δ_{C} 116,4 (C-5'), δ_{C} 123,0 (C-6'), δ_{C} 109,5 (C-1''), δ_{C} 83,3 (C-2''), δ_{C} 78,7 (C-3''), δ_{C} 88,0 (C-4''), δ_{C} 62,5 (C-5'')

Bemerkungen: Die NMR Daten und der Drehwert stimmen mit Schieber et al. (2002, $[\alpha]_{\text{D}} = -152$) überein.

3.2.1.5.4.6 Quercitrin (Quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranosid, 49)

49

Fraktionen: S5M7H14 (11,1 mg, 2.1.8.5.28, S.61), S5M9H2 (6,6 mg, 2.1.8.5.29, S.62)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{max} : 255 nm, 300 nm, 350 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -126,1$ (c 1,11 in MeOH)

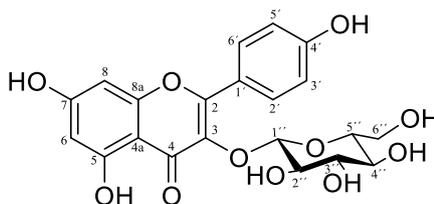
Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 449,1085 (berechnet: $C_{21}H_{21}O_{11}$, 449,1078)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,19 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), δ_{H} 6,36 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-8), δ_{H} 7,33 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,90 (1H, d, $J = 8,3$ Hz, H-5'), δ_{H} 7,30 (1H, dd, $J = 8,3$; 2,1 Hz, H-6'), δ_{H} 5,34 (1H, d, $J = 1,3$ Hz, H-1'), δ_{H} 4,21 (1H, dd, $J = 3,2$; 1,7 Hz, H-2'), δ_{H} 3,74 (1H, dd, $J = 9,4$; 3,4 Hz, H-3'), δ_{H} 3,32 (1H, dd, $J = 9,6$; 9,6 Hz, H-4'), δ_{H} 3,41 (1H, dq, $J = 9,8$; 6,1 Hz, H-5'), δ_{H} 0,93 (3H, d, $J = 6,1$ Hz, H-6')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 159,3 (C-2), δ_{C} 136,2 (C-3), δ_{C} 179,7 (C-4), δ_{C} 105,9 (C-4a), δ_{C} 163,2 (C-5), δ_{C} 97,8 (C-6), δ_{C} 165,9 (C-7), δ_{C} 94,7 (C-8), δ_{C} 158,5 (C-8a), δ_{C} 123,0 (C-1'), δ_{C} 116,9 (C-2'), δ_{C} 146,4 (C-3'), δ_{C} 149,8 (C-4'), δ_{C} 116,4 (C-5'), δ_{C} 122,9 (C-6'), δ_{C} 103,5 (C-1'), δ_{C} 71,9 (C-2'), δ_{C} 72,1 (C-3'), δ_{C} 73,3 (C-4'), δ_{C} 72,0 (C-5'), δ_{C} 17,6 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten stimmen mit Jagan Mohan Rao et al. (2002) und der Drehwert mit Nakabayashi et al. (2009, $[\alpha]_{\text{D}} = -86$) überein.

3.2.1.5.4.7 Astragalin (Kämpferol 3-O- β -glucopyranosid, 50)



50

Fraktion S5M9H1 (73,0 mg, 2.1.8.5.29, S.62)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{\max} : 260 nm, 295 nm, 350 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -7,8$ (c 0,73 in MeOH)

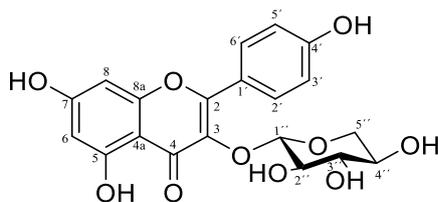
Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 449,1082 (berechnet: $C_{21}H_{21}O_{11}$, 449,1078)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,21 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-6), δ_{H} 6,41 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-8), δ_{H} 8,05 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,89 (1H, d, $J = 8,7$ Hz, H-3'), δ_{H} 6,89 (1H, d, $J = 8,7$ Hz, H-5'), δ_{H} 8,05 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-6'), δ_{H} 5,16 (1H, d, $J = 7,6$ Hz, H-1''), δ_{H} 3,45 (1H, dd, $J = 9,0; 7,8$ Hz, H-2''), δ_{H} 3,41 (1H, dd, $J = 9,0; 9,0$ Hz, H-3''), δ_{H} 3,32 (1H, dd, $J = 9,5; 9,5$ Hz, H-4''), δ_{H} 3,20 (1H, ddd, $J = 9,6; 5,4; 2,4$ Hz, H-5''), δ_{H} 3,52 (1H, dd, $J = 11,9; 5,4$ Hz, H-6''a), δ_{H} 3,68 (1H, dd, $J = 11,8; 2,3$ Hz, H-6''b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 159,3 (C-2), δ_{C} 135,5 (C-3), δ_{C} 179,5 (C-4), δ_{C} 105,7 (C-4a), δ_{C} 163,0 (C-5), δ_{C} 99,9 (C-6), δ_{C} 166,1 (C-7), δ_{C} 94,8 (C-8), δ_{C} 158,5 (C-8a), δ_{C} 122,7 (C-1'), δ_{C} 132,3 (C-2'), δ_{C} 116,1 (C-3'), δ_{C} 161,6 (C-4'), δ_{C} 116,1 (C-5'), δ_{C} 132,3 (C-6'), δ_{C} 104,3 (C-1''), δ_{C} 75,6 (C-2''), δ_{C} 77,9 (C-3''), δ_{C} 71,3 (C-4''), δ_{C} 78,4 (C-5''), δ_{C} 62,5 (C-6'')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit denen von Han et al. (2004) publizierten Werten. Nur der gemessene Drehwert liegt im Gegensatz dazu (Han et al. 2004, $[\alpha]_{\text{D}} = 16$) im negativen Bereich. Aus diesem Grund konnte die absolute Stereochemie des Zuckers nicht bewiesen werden.

3.2.1.5.4.8 Kämpferol 3-O- β -D-xylopyranosid (51)



51

Fraktion: S5M9H4 (27,1 mg, 2.1.8.5.29, S.62)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{max} : 265 nm, 295 nm, 335 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -48,4$ (c 0,38 in MeOH)

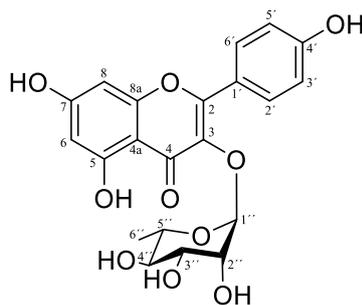
Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 419,0976 (berechnet: $C_{20}H_{19}O_{10}$, 419,0973)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,22 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-6), δ_{H} 6,43 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-8), δ_{H} 8,03 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,88 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-3'), δ_{H} 6,88 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-5'), δ_{H} 8,03 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-6'), δ_{H} 5,14 (1H, d, $J = 7,3$ Hz, H-1''), δ_{H} 3,50 (1H, dd, $J = 8,8; 7,2$ Hz, H-2''), δ_{H} 3,40 (1H, dd, $J = 8,8; 8,2$ Hz, H-3''), δ_{H} 3,49 (1H, m, H-4''), δ_{H} 3,09 (1H, dd, $J = 11,6; 9,5$ Hz, H-5''a), δ_{H} 3,76 (1H, dd, $J = 11,6; 5,1$ Hz, H-5''b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 159,1 (C-2), δ_{C} 135,4 (C-3), δ_{C} 179,4 (C-4), δ_{C} 105,7 (C-4a), δ_{C} 163,0 (C-5), δ_{C} 99,8 (C-6), δ_{C} 166,2 (C-7), δ_{C} 94,8 (C-8), δ_{C} 158,5 (C-8a), δ_{C} 122,6 (C-1'), δ_{C} 132,2 (C-2'), δ_{C} 116,2 (C-3'), δ_{C} 161,7 (C-4'), δ_{C} 116,2 (C-5'), δ_{C} 132,2 (C-6'), δ_{C} 104,6 (C-1''), δ_{C} 75,1 (C-2''), δ_{C} 77,4 (C-3''), δ_{C} 70,9 (C-4''), δ_{C} 67,2 (C-5'')

Bemerkungen: Die NMR Daten und der Drehwert sind konsistent mit Elkhateeb et al. (2007, $[\alpha]_{\text{D}} = -56,3$).

3.2.1.5.4.9 Afzelin (Kämpferol 3-O- α -L-rhamnopyranosid, 52)



52

Fraktion: S5M9H5 (3,3 mg, 2.1.8.5.29, S.62)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{\max} : 265 nm, 295 nm, 335 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -24,7$ (c 0,33 in MeOH)

Positive ESI-HRMS: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 433,1136 (berechnet: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_{10}$, 433,1129)

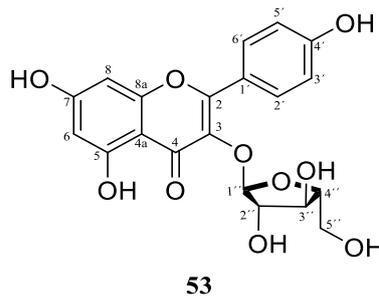
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,20 (1H, d, $J = 2,1$ Hz, H-6), δ_{H} 6,38 (1H, d, $J = 2,1$ Hz, H-8), δ_{H} 7,76 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,93 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-3'), δ_{H} 6,93 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-5'), δ_{H} 7,76 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-6'), δ_{H} 5,37 (1H, d, $J = 1,6$ Hz, H-1''), δ_{H} 4,21 (1H, dd, $J = 3,2; 1,7$ Hz, H-2''), δ_{H} 3,70 (1H, dd, $J = 9,1; 3,4$ Hz, H-3''), δ_{H} 3,32* (1H, m, H-4''), δ_{H} 3,32* (1H, m, H-5''), δ_{H} 0,91 (3H, d, $J = 5,5$ Hz, H-6'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 159,5 (C-2), δ_{C} 136,2 (C-3), n.d. (C-4), δ_{C} 105,9 (C-4a), δ_{C} 163,4 (C-5), δ_{C} 99,8 (C-6), δ_{C} 165,9 (C-7), δ_{C} 94,8 (C-8), δ_{C} 158,6 (C-8a), δ_{C} 122,6 (C-1'), δ_{C} 131,9 (C-2'), δ_{C} 116,5 (C-3'), δ_{C} 161,5 (C-4'), δ_{C} 116,5 (C-5'), δ_{C} 131,9 (C-6'), δ_{C} 103,5 (C-1''), δ_{C} 71,9 (C-2''), δ_{C} 72,1 (C-3''), δ_{C} 73,2 (C-4''), δ_{C} 72,0 (C-5''), δ_{C} 17,7 (C-6'')

* überlagert mit Lösungsmittel Signal; n.d.: nicht detektiert

Bemerkungen: Die NMR Daten und der Drehwert sind konsistent mit Chen et al. (2004, $[\alpha]_{\text{D}} = -165,2$).

3.2.1.5.4.10 Juglanin (Kämpferol 3-O- α -L-arabinofuranosid, 53)



Fraktion: S5M9H6 (10,8 mg, 2.1.8.5.29, S.62)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{max} : 270 nm, 285 nm, 340 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -77,9$ (c 0,54 in MeOH)

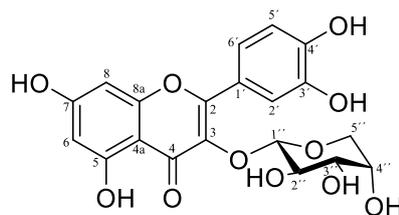
Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 419,0979 (berechnet: $C_{20}H_{19}O_{10}$, 419,0973)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,20 (1H, d, $J = 1,8$ Hz, H-6), δ_{H} 6,40 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8), δ_{H} 7,95 (1H, d, $J = 8,9$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,91 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-3'), δ_{H} 6,91 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-5'), δ_{H} 7,95 (1H, d, $J = 8,9$ Hz, H-6'), δ_{H} 5,48 (1H, br s, H-1'), δ_{H} 4,31 (1H, dd, $J = 2,9; 1,1$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,90 (1H, dd, $J = 5,1; 3,1$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,79 (1H, dt, $J = 4,5; 4,6$ Hz, H-4'), δ_{H} 3,47 (2H, m, H-5')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 159,4 (C-2), δ_{C} 135,0 (C-3), δ_{C} 179,9 (C-4), δ_{C} 105,7 (C-4a), δ_{C} 163,1 (C-5), δ_{C} 99,9 (C-6), δ_{C} 166,0 (C-7), δ_{C} 94,8 (C-8), δ_{C} 158,6 (C-8a), δ_{C} 122,8 (C-1'), δ_{C} 132,0 (C-2'), δ_{C} 116,5 (C-3'), δ_{C} 161,6 (C-4'), δ_{C} 116,5 (C-5'), δ_{C} 132,0 (C-6'), δ_{C} 109,7 (C-1''), δ_{C} 83,4 (C-2''), δ_{C} 78,6 (C-3''), δ_{C} 88,0 (C-4''), δ_{C} 62,5 (C-5'')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind mit denen von Silva Sá et al. (2017) und der Drehwert mit Nakaoki und Morita (1958, $[\alpha]_{\text{D}} = -169,1$) konsistent.

3.2.1.5.4.11 Gujaverin (Quercetin 3-O- α -L-arabinopyranosid, 54)



54

Fraktion: S5M9H1 (73,1 mg), S5M9NS (194,8 mg, 2.1.8.5.29, S.62)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{\max} : 258 nm, 300 nm, 355 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -65,7$ (c 0,15 in MeOH)

Positive ESI-HRMS: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 435,0927 (berechnet: $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_{11}$, 435,0922)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,13 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6), δ_{H} 6,32 (1H, d, $J = 2,1$ Hz, H-8), δ_{H} 7,70 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,81 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-5'), δ_{H} 7,51 (1H, dd, $J = 8,5$; 2,2 Hz, H-6'), δ_{H} 5,10 (1H, d, $J = 6,6$ Hz, H-1''), δ_{H} 3,85 (1H, dd, $J = 8,4$; 6,7 Hz, H-2''), δ_{H} 3,60 (1H, dd, $J = 8,5$; 3,2 Hz, H-3''), δ_{H} 3,76* (1H, m, H-4''), δ_{H} 3,77 (1H, dd, $J = 13,4$; 3,0 Hz, H-5''a), δ_{H} 3,40* (1H, m, H-5''b)

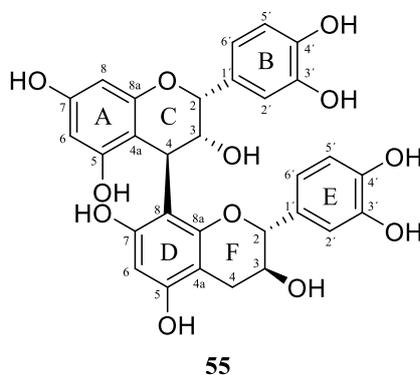
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 157,3 (C-2), δ_{C} 134,3 (C-3), δ_{C} 178,0 (C-4), δ_{C} 104,2 (C-4a), δ_{C} 161,6 (C-5), δ_{C} 98,5 (C-6), δ_{C} 164,6 (C-7), δ_{C} 93,3 (C-8), δ_{C} 157,0 (C-8a), δ_{C} 121,4 (C-1'), δ_{C} 116,1 (C-2'), δ_{C} 144,5 (C-3'), δ_{C} 148,5 (C-4'), δ_{C} 114,8 (C-5'), δ_{C} 121,5 (C-6'), δ_{C} 103,3 (C-1''), δ_{C} 71,5 (C-2''), δ_{C} 72,8 (C-3''), δ_{C} 67,8 (C-4''), δ_{C} 65,6 (C-5'')

*überlagert

Bemerkungen: Die NMR Daten und der Drehwert sind mit Daten bei Schieber et al. (2002, $[\alpha]_{\text{D}} = -73,7$) konsistent.

3.2.1.6 Oligomere Proanthocyanidine

3.2.1.6.1 Procyanidin B1 (55)



Fraktion: G8M5H1 (39,3 mg, 2.1.9.4.3, S.72)

Aussehen: beige-braunes Pulver

$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = 45,6$ (c 1,12 in MeOH)

CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -28,65 (205), 17,74 (216), 7,33 (236), -1,39 (273)

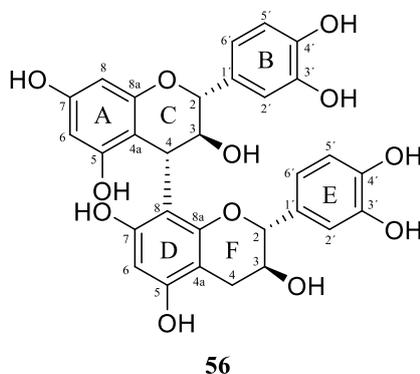
Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 577,1359 (berechnet: $C_{30}H_{25}O_{12}$, 577,1351)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, 233 K, 2 Rotamere: maj/min ca. 70:30): $\delta_{\text{H maj}}$ 5,12 (1H, br s, H-2_C) + $\delta_{\text{H min}}$ 5,19 (1H, br s, H-2_C), $\delta_{\text{H maj}}$ 3,94 (1H, br s, H-3_C) + $\delta_{\text{H min}}$ 3,84 (1H, br s, H-3_C), $\delta_{\text{H maj}}$ 4,67 (1H, br s, H-4_C) + $\delta_{\text{H min}}$ 4,47 (1H, br s, H-4_C), $\delta_{\text{H maj}}$ 5,93 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-6_A) + $\delta_{\text{H min}}$ 5,67 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-6_A), $\delta_{\text{H maj}}$ 5,91 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8_A) + $\delta_{\text{H min}}$ 3,39 (1H, d, $J = 2,4$ Hz, H-8_A), $\delta_{\text{H maj}}$ 6,87 (1H, d, $J = 1,2$ Hz, H-2'_B) + $\delta_{\text{H min}}$ 6,87 (1H, d, $J = 1,2$ Hz, H-2'_B), $\delta_{\text{H maj}}$ 6,69^a (H-5'_B) + $\delta_{\text{H min}}$ 6,69^a (H-5'_B), $\delta_{\text{H maj}}$ 6,69^a (H-6'_B) + $\delta_{\text{H min}}$ 6,69^a (H-6'_B), $\delta_{\text{H maj}}$ 4,98 (1H, d, $J = 4,8$ Hz, H-2_F) + $\delta_{\text{H min}}$ 3,92 (1H, m, H-2_F), $\delta_{\text{H maj}}$ 4,18 (1H, m, H-3_F) + $\delta_{\text{H min}}$ 3,76 (1H, m, H-3_F), $\delta_{\text{H maj}}$ 2,53 (1H, d, $J = 16,6, 4,0$ Hz, H-4 α _F) + $\delta_{\text{H min}}$ 2,94 (1H, d, $J = 15,9, 5,5$ Hz, H-4 α _F), $\delta_{\text{H maj}}$ 2,60 (1H, d, $J = 16,6, 4,7$ Hz, H-4 β _F) + $\delta_{\text{H min}}$ 2,41 (1H, d, $J = 16,1, 8,9$ Hz, H-4 β _F), $\delta_{\text{H maj}}$ 5,83 (1H, s, H-6_D) + $\delta_{\text{H min}}$ 6,07 (1H, s, H-6_D), $\delta_{\text{H maj}}$ 6,83 (1H, d, $J = 1,6$ Hz, H-2'_E) + $\delta_{\text{H min}}$ 6,83 (1H, d, $J = 1,6$ Hz, H-2'_E), $\delta_{\text{H maj}}$ 6,69^a (H-5'_E) + $\delta_{\text{H min}}$ 6,69^a (H-5'_E), $\delta_{\text{H maj}}$ 6,89 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-6'_E) + $\delta_{\text{H min}}$ 6,89 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-6'_E)

^a: überlappend, maj: major, min: minor

Bemerkungen: Die NMR Daten sowie das CD-Spektrum sind identisch mit bei Shoji et al. (2003) und Wiesneth et al. (2015) publizierten Daten. Der Drehwert ist ebenfalls in Übereinstimmung zu Wiesneth et al. (2015, $[\alpha]_D = 21,1$).

3.2.1.6.2 Procyanidin B3 (56)



Fraktion: G8M5H2 (96,6 mg, 2.1.9.4.3, S.72)

Aussehen: beige-braunes Pulver

$[\alpha]_D^{24} = -222,4$ (c 1,60 in MeOH)

CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\varepsilon$ (nm): -66,68 (213), -20,17 (235), -2,41 (285)

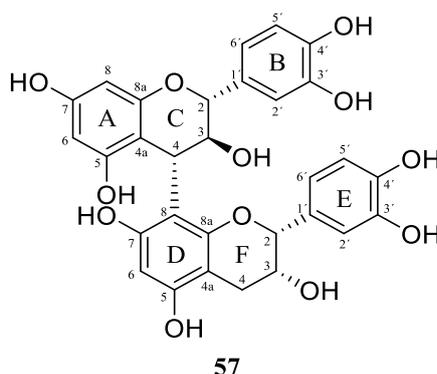
Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 577,1348 (berechnet: $C_{30}H_{25}O_{12}$, 577,1351)

1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K, 2 Rotamere: maj/min ca. 66:33): δ_H maj 4,25 (1H, d, $J = 9,7$ Hz, H-2C) + δ_H min 4,35 (1H, d, $J = 9,2$ Hz, H-2C), δ_H maj 4,36 (1H, dd, $J = 9,5; 8,0$ Hz, H-3C) + δ_H min 4,52 (1H, d, $J = 9,3$ Hz, H-3C), δ_H maj 4,41 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-4C) + δ_H min 4,49 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-4C), δ_H maj 5,88 (1H, br s, H-6A) + δ_H min 5,81 (1H, br s, H-6A), δ_H maj 5,78 (1H, br s, H-8A) + δ_H min 5,84 (1H, br s, H-8A), δ_H maj 6,73 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2'B) + δ_H min 6,95 (1H, d, $J = 1,6$ Hz, H-2'B), δ_H maj 6,67 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5'B) + δ_H min 6,76 (1H, d, $J = 8,1$ Hz, H-5'B), δ_H maj 6,47 (1H, dd, $J = 8,1; 1,8$ Hz, H-6'B) + δ_H min 6,82^e (1H, dd, $J = 8,2; 1,9$ Hz, H-6'B), δ_H maj 4,54 (1H, d, $J = 7,3$ Hz, H-2F) + δ_H min 4,74 (1H, d, $J = 7,2$ Hz, H-2F), δ_H maj 3,78 (1H, m, H-3F) + δ_H min 4,06 (1H, m, H-3F), δ_H maj 2,76 (1H, dd, $J = 16,3; 5,5$ Hz, H-4 α F) + δ_H min 2,82 (1H, dd, $J = 16,2; 5,4$ Hz, H-4 α F), δ_H maj 2,48 (1H, dd, $J = 16,2; 8,0$ Hz, H-4 β F) + δ_H min 2,58 dd, $J = 16,2; 7,7$ Hz, H-4 β F), δ_H maj 6,07* (1H, s, H-6D) + δ_H min 5,94* (1H, s, H-6D), δ_H maj 6,58 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2'E) + δ_H min 6,95 (1H, d, $J = 1,6$ Hz, H-2'E), δ_H maj 6,67 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5'E) + δ_H min 6,75 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5'E), δ_H maj 6,25 (1H, dd, $J = 8,2; 1,8$ Hz, H-6'E) + δ_H min 6,82^e (1H, dd, $J = 8,0; 2,0$ Hz, H-6'E)

* teilweise mit Deuterium ausgetauscht, ^e überlappend

Bemerkungen: Die NMR Daten sowie der Drehwert stimmten mit Saito et al. (2002, $[\alpha]_D = -221$) und die CD spektroskopischen Daten mit Shoji et al. (2003) sowie mit Wiesneth et al. (2015) überein.

3.2.1.6.3 Procyanidin B4 (57)



Fraktion: G8M7H3 (21,4 mg, 2.1.9.4.4, S.73)

Aussehen: beige-braunes Pulver

$[\alpha]_D^{25} = -76,1$ (c 1,05 in MeOH)

CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -33,19 (210), -1,21(286)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 577,1358 (berechnet: $C_{30}H_{25}O_{12}$, 577,1351)

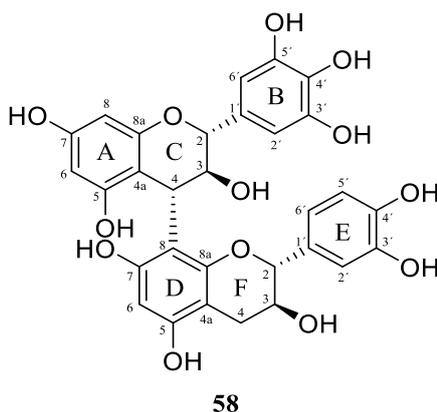
¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 298 K, 2 Rotamere: maj/min ca. 63:37): $\delta_{H\ maj}$ 4,42 (1H, d, $J = 9,7$ Hz, H-2C) + $\delta_{H\ min}$ 4,31a (1H, m, H-2C), $\delta_{H\ maj}$ 4,57 (1H, d, $J = 7,9$ Hz, H-3C) + $\delta_{H\ min}$ 4,31a (1H, m, H-3C), $\delta_{H\ maj}$ 4,63 (1H, d, $J = 7,6$ Hz, H-4C) + $\delta_{H\ min}$ 4,46 (1H, dd, $J = 6,3; 1,5$ Hz, H-4C), $\delta_{H\ maj}$ 5,79 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-6A) + $\delta_{H\ min}$ 5,89 (1H, d, $J = 2,1$ Hz, H-6A), $\delta_{H\ maj}$ 5,84 (1H, d, $J = 2,3$ Hz, H-8A) + $\delta_{H\ min}$ 5,94 (1H, d, $J = 2,4$ Hz, H-8A), $\delta_{H\ maj}$ 6,99 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2'B) + $\delta_{H\ min}$ 6,69 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2'B), $\delta_{H\ maj}$ 6,79 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5'B) + $\delta_{H\ min}$ 6,61 (1H, d, $J = 8,3$ Hz, H-5'B), $\delta_{H\ maj}$ 6,86^a (1H, dd, $J = 8,2; 1,9$ Hz, H-6'B) + $\delta_{H\ min}$ 6,41 (1H, dd, $J = 8,2; 1,9$ Hz, H-6'B), $\delta_{H\ maj}$ 4,93 (1H, br s, H-2F) + $\delta_{H\ min}$ 4,81 (1H, br s, H-2F), $\delta_{H\ maj}$ 4,23 (1H, m, H-3F) + $\delta_{H\ min}$ 4,05 (1H, m, H-3F), $\delta_{H\ maj}$ 2,90 (1H, dd, $J = 16,7; 4,4$ Hz, H-4 α F) + $\delta_{H\ min}$ 2,87 (1H, dd, $J = 17,0; 5,0$ Hz, H-4 α F), $\delta_{H\ maj}$ 4,82 (1H, dd, $J = 16,7; 1,6$ Hz, H-4 β F) + $\delta_{H\ min}$ 2,70 (1H, dd, $J = 17,0; 2,3$ Hz, H-4 β F), $\delta_{H\ maj}$ 5,95 (1H, s, H-6D) + $\delta_{H\ min}$ 6,10 (1H, s, H-6D), $\delta_{H\ maj}$ 7,09 (1H, d, $J = 1,8$ Hz, H-2'E) + $\delta_{H\ min}$ 6,67 (1H, d, $J = 1,7$ Hz, H-2'E), $\delta_{H\ maj}$ 6,78 (1H, d, $J = 8,3$ Hz, H-5'E) + $\delta_{H\ min}$ 6,71 (1H, d,

$J = 8,2$ Hz, H-5'E), $\delta_{\text{H maj}} 6,86^{\text{a}}$ (1H, dd, $J = 8,2; 1,9$ Hz, H-6'E) + $\delta_{\text{H min}} 6,44$ (1H, dd, $J = 8,2; 1,6$ Hz, H-6'E)

a = überlappend

Bemerkungen: Die NMR und polarimetrischen Daten sind konsistent mit Nakajima et al. (2003, $[\alpha]_{\text{D}} = -222$) und die CD spektroskopischen Daten identisch mit Wiesneth et al. (2015).

3.2.1.6.4 Prodelphinidin B3 (58)



Fraktion: G9M4 (11,9 mg, 2.1.9.3.3, S.67)

Aussehen: beige-braunes Pulver

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -173,7$ (c 1,15 in MeOH)

CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -65,59 (214), -10,31 (242)

Negative ESI-HRMS: $[\text{M}-\text{H}]^{-}$ m/z 593,1305 (berechnet: $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{O}_{13}$, 593,1301)

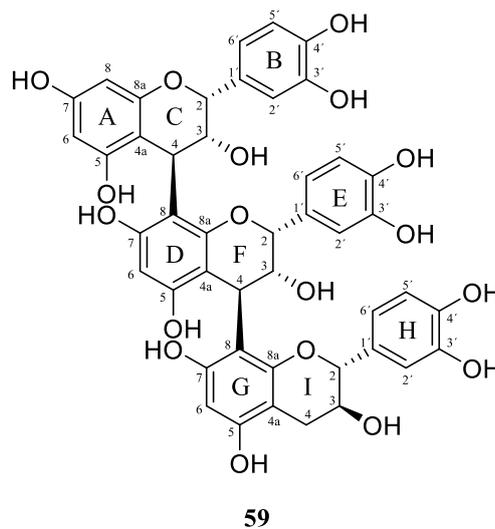
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K, 2 Rotamere: maj/min ca. 58:42): $\delta_{\text{H maj}} 4,22$ (1H, d, $J = 9,9$ Hz, H-2C) + $\delta_{\text{H min}} 4,26$ (1H, d, $J = 9,5$ Hz, H-2C), $\delta_{\text{H maj}} 4,36$ (1H, m, H-3C) + $\delta_{\text{H min}} 4,51$ (1H, m, H-3C), $\delta_{\text{H maj}} 4,43$ (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-4C) + $\delta_{\text{H min}} 4,47$ (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-4C), $\delta_{\text{H maj}} 5,73$ (1H, d, $J = 2,4$ Hz, H-6A) + $\delta_{\text{H min}} 5,79$ (1H, d, $J = 2,4$ Hz, H-6A), $\delta_{\text{H maj}} 5,89$ (1H, d, $J = 2,4$ Hz, H-8A) + $\delta_{\text{H min}} 5,81$ (1H, d, $J = 2,4$ Hz, H-8A), $\delta_{\text{H maj}} 6,35$ (1H, s, H-2'B) + $\delta_{\text{H min}} 6,51$ (1H, s, H-2'B), $\delta_{\text{H maj}} 6,35$ (1H, s, H-6'B) + $\delta_{\text{H min}} 6,51$ (1H, s, H-6'B), $\delta_{\text{H maj}} 4,67$ (1H, d, $J = 6,5$ Hz, H-2F) + $\delta_{\text{H min}} 4,73$ (1H, d, $J = 7,3$ Hz, H-2F), $\delta_{\text{H maj}} 3,84$ (1H, m, H-3F) + $\delta_{\text{H min}} 4,06$ (1H, m, H-3F), $\delta_{\text{H maj}} 2,64$ (1H, dd, $J = 16,2; 5,1$ Hz, H-4 α F) + $\delta_{\text{H min}} 2,80$ (1H, dd, $J = 16,2; 5,4$ Hz, H-4 α F), $\delta_{\text{H maj}} 2,49$ (1H, dd, $J = 16,2; 7,2$ Hz, H-4 β F) + $\delta_{\text{H min}} 2,56$ (1H, dd, $J = 16,1; 7,7$ Hz, H-4 β F), $\delta_{\text{H maj}} 6,05$ (1H, s, H-6D) + $\delta_{\text{H min}} 5,93$ (1H, s, H-6D), $\delta_{\text{H maj}} 6,52$ (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2'E) + $\delta_{\text{H min}} 6,95$ (1H, d, $J = 1,9$

Hz, H-2'E), $\delta_{\text{H maj}}$ 6,59 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5'E) + $\delta_{\text{H min}}$ 6,75 (1H, d, $J = 8,1$ Hz, H-5'E), $\delta_{\text{H maj}}$ 6,05 (1H, dd, $J = 8,2; 1,8$ Hz, H-6'E) + $\delta_{\text{H min}}$ 6,82 (1H, dd, $J = 8,3; 1,9$ Hz, H-6'E)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): $\delta_{\text{C maj}}$ 84,3 (C-2_C) + $\delta_{\text{C min}}$ 84,3 (C-2_C) $\delta_{\text{C maj}}$ 73,4 (C-3_C) + $\delta_{\text{C min}}$ 73,5 (C-3_C) $\delta_{\text{C maj}}$ 38,6 (C-4_C) + $\delta_{\text{C min}}$ 38,4 (C-4_C) $\delta_{\text{C maj}}$ 107,1 (C-4_{aA}) + $\delta_{\text{C min}}$ 107,2 (C-4_{aA}) $\delta_{\text{C maj}}$ 157,1 (C-5_A) + $\delta_{\text{C min}}$ 157,4 (C-5_A) $\delta_{\text{C maj}}$ 96,7 (C-6_A) + $\delta_{\text{C min}}$ 97,4 (C-6_A) $\delta_{\text{C maj}}$ 157,1 (C-7_A) $\delta_{\text{C maj}}$ 97,2 (C-8_A) + $\delta_{\text{C min}}$ 96 (C-8_A) $\delta_{\text{C maj}}$ 158,6 (C-8_{aA}) + $\delta_{\text{C min}}$ 158,5 (C-8_{aA}) $\delta_{\text{C maj}}$ 131,5 (C-1'B) + $\delta_{\text{C min}}$ 131,5 (C-1'B) $\delta_{\text{C maj}}$ 108,1 (C-2'B) + $\delta_{\text{C min}}$ 108,1 (C-2'B) $\delta_{\text{C maj}}$ 146,5 (C-3'B) + $\delta_{\text{C min}}$ 146,6 (C-3'B) $\delta_{\text{C maj}}$ 134,1 (C-4'B) + $\delta_{\text{C min}}$ 134,1 (C-4'B) $\delta_{\text{C maj}}$ 146,5 (C-5'B) + $\delta_{\text{C min}}$ 146,6 (C-5'B) $\delta_{\text{C maj}}$ 108,1 (C-6'B) + $\delta_{\text{C min}}$ 108,1 (C-6'B) $\delta_{\text{C maj}}$ 81,8 (C-2_F) + $\delta_{\text{C min}}$ 82,8 (C-2_F) $\delta_{\text{C maj}}$ 68,5 (C-3_F) + $\delta_{\text{C min}}$ 68,5 (C-3_F) $\delta_{\text{C maj}}$ 27,7 (C-4_F) + $\delta_{\text{C min}}$ 27,4 (C-4_F) $\delta_{\text{C maj}}$ 101,3 (C-4_{aD}) + $\delta_{\text{C min}}$ 100,2 (C-4_{aD}) $\delta_{\text{C maj}}$ 155,8 (C-5_D) + $\delta_{\text{C min}}$ 155,6 (C-5_D) $\delta_{\text{C maj}}$ 95,7 (C-6_D) + $\delta_{\text{C min}}$ 97,2 (C-6_D) $\delta_{\text{C maj}}$ 155,7 (C-7_D) + $\delta_{\text{C min}}$ 155,8 (C-7_D) $\delta_{\text{C maj}}$ 107,8 (C-8_D) + $\delta_{\text{C min}}$ 108,3 (C-8_D) $\delta_{\text{C maj}}$ 154,4 (C-8_{aD}) + $\delta_{\text{C min}}$ 155 (C-8_{aD}) $\delta_{\text{C maj}}$ 131,8 (C-1'E) + $\delta_{\text{C min}}$ 132,1 (C-1'E) $\delta_{\text{C maj}}$ 114,9 (C-2'E) + $\delta_{\text{C min}}$ 115 (C-2'E) $\delta_{\text{C maj}}$ 145,2 (C-3'E) + $\delta_{\text{C min}}$ 146 (C-3'E) $\delta_{\text{C maj}}$ 145,5 (C-4'E) + $\delta_{\text{C min}}$ 146,1 (C-4'E) $\delta_{\text{C maj}}$ 116,2 (C-5'E) + $\delta_{\text{C min}}$ 116 (C-5'E) $\delta_{\text{C maj}}$ 119,3 (C-6'E) + $\delta_{\text{C min}}$ 120,1 (C-6'E)

Bemerkungen: Die NMR- sowie die polarimetrischen Daten stimmen mit Fujii et al. (2013, $[\alpha]_{\text{D}} = -207$) und die CD Daten mit Esatbeyoglu et al. (2014) überein.

3.2.1.6.5 Arecatannin A1 (Epicatechin-(4 β →8)-Epicatechin-(4 β →8)-Catechin, 59)



Fraktion: G9M6H2 (25,2 mg, 2.1.9.4.5, S.73)

Aussehen: beige-braunes Pulver

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 44,6 \text{ (c } 1,26 \text{ in MeOH)}$$

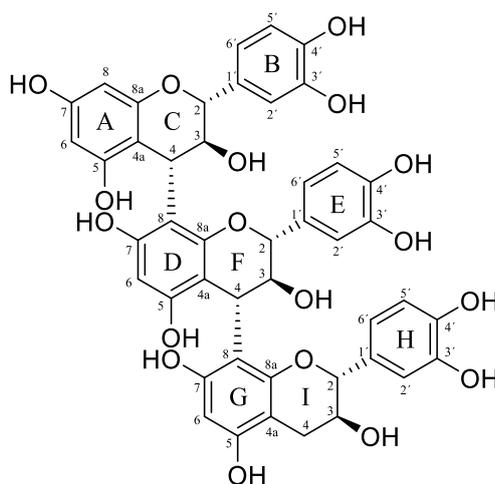
CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -48,35 (206), 30,8 (219), 17,47 (235), -2,70 (279), 0,37 (309)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 865,2001 (berechnet: $C_{45}H_{37}O_{18}$, 865,1985)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, 233 K): δ_{H} 5,08 (1H, br s, H-2_C), δ_{H} 3,98 (1H, d, $J = 1,4$ Hz, H-3_C), δ_{H} 4,68 (1H, br s, H-4_C), δ_{H} 5,95 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-6_A), δ_{H} 5,99 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-8_A), δ_{H} 6,90 (1H, d, $J = 1,5$ Hz, H-2'_B), δ_{H} 6,71 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-5'_B), δ_{H} 6,66-6,70 (m, H-6'_B), δ_{H} 5,32 (1H, br s, H-2_F), δ_{H} 4,08 (1H, d, $J = 1,6$ Hz, H-3_F), δ_{H} 4,77 (1H, br s, H-4_F), δ_{H} 5,87 (1H, s, H-6_D), δ_{H} 7,04 (1H, d, $J = 1,3$ Hz, H-2'_E), δ_{H} 6,68 (1H, d, $J = 8,3$ Hz, H-5'_E), δ_{H} 6,78 (1H, dd, $J = 8,5, 1,3$ Hz, H-6'_E), δ_{H} 5,06 (1H, d, $J = 4,7$ Hz, H-2_I), δ_{H} 4,22 (1H, dd, $J = 9,1, 4,5$ Hz, H-3_I), δ_{H} 2,50 (1H, dd, $J = 16,5, 4,1$ Hz, H-4 α _I), δ_{H} 2,62 (1H, dd, $J = 16,5, 4,4$ Hz, H-4 β _I), δ_{H} 5,89 (1H, s, H-6_G), δ_{H} 6,84 (1H, d, $J = 1,4$ Hz, H-2'_H), δ_{H} 6,71 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-5'_H), δ_{H} 6,92 (1H, dd, $J = 8,6, 1,4$ Hz, H-6'_H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOD, 233 K): δ_{C} 76,7 (C-2_C), δ_{C} 73,5 (C-3_C), δ_{C} 36,8 (C-4_C), δ_{C} 101,9 (C-4 α _A), δ_{C} 157,8 (C-5_A), δ_{C} 95,8 (C-6_A), δ_{C} 157,8 (C-7_A), δ_{C} 95,8 (C-8_A), δ_{C} 157,8 (C-8 α _A), δ_{C} 132,5 (C-1'_B), δ_{C} 114,6 (C-2'_B), δ_{C} 145,6 (C-3'_B), δ_{C} 145,2 (C-4'_B), δ_{C} 115,7 (C-5'_B), δ_{C} 118,9 (C-6'_B), δ_{C} 76,8 (C-2_F), δ_{C} 72,3 (C-3_F), δ_{C} 37,0 (C-4_F), δ_{C} 102,5 (C-4 α _D), δ_{C} 157,0 (C-5_D), δ_{C} 96,5 (C-6_D), δ_{C} 156,8 (C-7_D), δ_{C} 106,2 (C-8_D), δ_{C} 154,8 (C-8 α _D), δ_{C} 132,8 (C-1'_E), δ_{C} 114,6 (C-2'_E), δ_{C} 145,7 (C-3'_E), δ_{C} 145,1 (C-4'_E), δ_{C} 115,9 (C-5'_E), δ_{C} 118,2 (C-6'_E), δ_{C} 81,3 (C-2_I), δ_{C} 68,0 (C-3_I), δ_{C} 25,9 (C-4_I), δ_{C} 99,8 (C-4 α _G), δ_{C} 155,7 (C-5_G), δ_{C} 96,7 (C-6_G), δ_{C} 156,4 (C-7_G), δ_{C} 108,1 (C-8_G), δ_{C} 153,6 (C-8 α _G), δ_{C} 132,3 (C-1'_H), δ_{C} 113,5 (C-2'_H), δ_{C} 145,7 (C-3'_H), δ_{C} 145,6 (C-4'_H), δ_{C} 115,7 (C-5'_H), δ_{C} 119,0 (C-6'_H)

Bemerkungen: Die NMR Daten stimmen mit Shoji et al. (2003) überein. Wie schon von Wiesneth (2017) erwähnt, handelt es sich um einen Tippfehler bei den Kopplungskonstanten von H-3_C und H-3_F. Da bei den oberen beiden Einheiten Epicatchine vorliegen, liegen die vicinalen Kopplungen zwischen H-3_C und H-4_C bzw. zwischen H-3_F und H-4_F bei $J < 2$ Hz und nicht wie bei Shoji et al. (2003) bei $J > 5$ Hz. Der Drehwert liegt in einem ähnlichen Bereich wie von Saito et al. (2004, $[\alpha]_{\text{D}} = 56,9$) beschrieben. Der positive Cotton Effekt zwischen 220-240 nm im CD-Spektrum ist analog zu Esatbeyoglu et al. (2011).

3.2.1.6.6 Procyanidin C2 (Catechin-(4 β →8)-Catechin-(4 β →8)-Catechin, 60)

60

Fraktion: G10M7H1 (21,6 mg, 2.1.9.4.8, S.75)

Aussehen: beige-braunes Pulver

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -214,2$ (c 1,05 in MeOH)

CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -99,96 (217), -37,40 (235), 0,95 (277), -1,84 (289)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 865,1995 (berechnet: $C_{45}H_{37}O_{18}$, 865,1985)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 4,40 (1H, d, $J = 10,1$ Hz, H-2_C), δ_{H} 4,58 (1H, dd, $J = 10,1; 8,3$ Hz, H-3_C), δ_{H} 4,42 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-4_C), δ_{H} 5,76 (1H, d, $J = 1,8$ Hz, H-6_A), δ_{H} 5,80 (1H, d, $J = 2,2$ Hz, H-8_A), δ_{H} 6,92 (1H, d, $J = 1,8$ Hz, H-2'_B), δ_{H} 6,77 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-5'_B), δ_{H} 6,80 (1H, dd, $J = 8,9; 1,7$ Hz, H-6'_B), δ_{H} 4,23 (1H, d, $J = 10,1$ Hz, H-2_F), δ_{H} 4,81 (1H, dd, $J = 10,1; 6,8$ Hz, H-3_F), δ_{H} 4,46 (1H, d, $J = 6,7$ Hz, H-4_F), δ_{H} 5,90 (1H, s, H-6_D), δ_{H} 6,73 (1H, d, $J = 1,8$ Hz, H-2'_E), δ_{H} 6,56 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5'_E), δ_{H} 6,18 (1H, dd, $J = 8,3; 1,4$ Hz, H-6'_E), δ_{H} 4,55 (1H, d, $J = 7,2$ Hz, H-2_I), δ_{H} 3,90 (1H, dd, $J = 13,4; 7,0$ Hz, H-3_I), δ_{H} 2,68 (1H, dd, $J = 16,6; 5,9$ Hz, H-4 α _I), δ_{H} 2,54 (1H, dd, $J = 16,8; 7,4$ Hz, H-4 β _I), δ_{H} 6,11 (1H, s, H-6_G), δ_{H} 6,91 (1H, d, $J = 1,4$ Hz, H-2'_H), δ_{H} 6,72 (1H, d, $J = 7,9$ Hz, H-5'_H), δ_{H} 6,33 (1H, dd, $J = 8,3; 1,4$ Hz, H-6'_H)

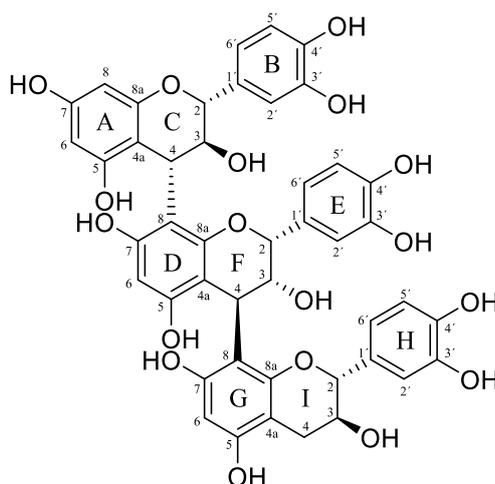
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 83,7 (C-2_C), δ_{C} 72,7 (C-3_C), δ_{C} 38,7 (C-4_C), δ_{C} 106,7 (C-4 α _A), δ_{C} 157,6 (C-5_A), δ_{C} 97,3 (C-6_A), δ_{C} 157,3 (C-7_A), δ_{C} 96,0 (C-8_A), δ_{C} 158,5 (C-8 α _A), δ_{C} 132,0 (C-1'_B), δ_{C} 116,4 (C-2'_B), δ_{C} 145,9 (C-3'_B), δ_{C} 146,1 (C-4'_B), δ_{C} 116,1 (C-5'_B), δ_{C} 121,1 (C-6'_B), δ_{C} 85,5 (C-2_F), δ_{C} 73,0 (C-3_F), δ_{C} 39,1 (C-4_F), δ_{C} 107,4 (C-4 α _D), δ_{C} 155,6 (C-5_D), δ_{C} 98,7 (C-6_D),

δ_c 155,5 (C-7_D), δ_c 109,1 (C-8_D), δ_c 157,9 (C-8_{ad}), δ_c 132,4 (C-1'_E), δ_c 117,3 (C-2'_E), δ_c 145,3 (C-3'_E), δ_c 145,6 (C-4'_E), δ_c 116,6 (C-5'_E), δ_c 120,4 (C-6'_E), δ_c 83,3 (C-2_I), δ_c 69,0 (C-3_I), δ_c 29,1 (C-4_I), δ_c 103,6 (C-4_{aG}), δ_c 155,7 (C-5_G), δ_c 96,7 (C-6_G), δ_c n. d. (C-7_G), δ_c 108,9 (C-8_G), δ_c 155,6 (C-8_{aG}), δ_c 131,6 (C-1'_H), δ_c 114,1 (C-2'_H), δ_c 146,7 (C-3'_H), δ_c 146,2 (C-4'_H), δ_c 115,7 (C-5'_H), δ_c 120,5 (C-6'_H),

n. d.: nicht detektiert

¹³C-NMR (150 MHz, H₂O/D₂O: 9:1, 298 K): δ_c 81,8 (C-2_C), δ_c 73,2 (C-3_C), δ_c 36,6 (C-4_C), δ_c 107,4 (C-4_{aA}), δ_c 156,6 (C-5_A), δ_c 95,3 (C-6_A), δ_c 154,3 (C-7_A), δ_c 96,7 (C-8_A), δ_c 154,7 (C-8_{aA}), δ_c 130,6 (C-1'_B), δ_c 116,2 (C-2'_B), δ_c 142,9-144,4 (C-3'_B), δ_c 142,9-144,5 (C-4'_B), δ_c 116,2 (C-5'_B), δ_c 119,9 (C-6'_B), δ_c 81,6 (C-2_F), δ_c 73,1 (C-3_F), δ_c 37,3 (C-4_F), δ_c 108,2 (C-4_{ad}), δ_c 153,7 (C-5_D), δ_c 96,6 (C-6_D), δ_c 153,4 (C-7_D), δ_c 108,6 (C-8_D), δ_c 155,8 (C-8_{ad}), δ_c 131,3 (C-1'_E), δ_c 115,7 (C-2'_E), δ_c 142,9-144,6 (C-3'_E), δ_c 142,9-144,7 (C-4'_E), δ_c 115,6 (C-5'_E), δ_c 120,7 (C-6'_E), δ_c 77,9 (C-2_I), δ_c 65,0 (C-3_I), δ_c 21,8 (C-4_I), δ_c 99,3 (C-4_{aG}), δ_c 153,1 (C-5_G), δ_c 95,1 (C-6_G), δ_c 153,4 (C-7_G), δ_c 108,3 (C-8_G), δ_c 151,3 (C-8_{aG}), δ_c 131,7 (C-1'_H), δ_c 112,7 (C-2'_H), δ_c 142,9-144,8 (C-3'_H), δ_c 142,9-144,9 (C-4'_H), δ_c 115,6 (C-5'_H), δ_c 117,4 (C-6'_H)

Bemerkungen: Da in der Literatur keine in MeOD gemessenen NMR Daten zu finden sind, wurde zusätzlich ein ¹³C Spektrum in H₂O/D₂O (9:1) aufgenommen. Der Abgleich der so erhobenen NMR Daten mit Tarascou et al. (2007) bestätigte die Vermutung, dass es sich um Procyanidin C2 handelt. Der Drehwert stimmt mit den Werten bei Saito et al. (2004) und Thompson et al. (1972) überein, $[\alpha]_D = -233,7$ bzw. $[\alpha]_D = -173$. Der starke negative Cotton Effect zwischen 220-240 nm spricht für die α -Konfiguration an den C-4 Kohlenstoff der beiden oberen Einheiten (Barrett et al. 1979).

3.2.1.6.7 Catechin-(4 β →8)-Epicatechin-(4 β →8)-Catechin (61)

61

Fraktion: G11M7H1 (26,4 mg, 2.1.9.4.9, S.76)

Aussehen: beige-braunes Pulver

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -44,7$ (c 1,30 in MeOH)

CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -49,08 (211), -5,77 (225), 2,86 (240), -0,32 (247), -2,23 (284)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 865,1999 (berechnet: $C_{45}H_{37}O_{18}$, 865,1985)

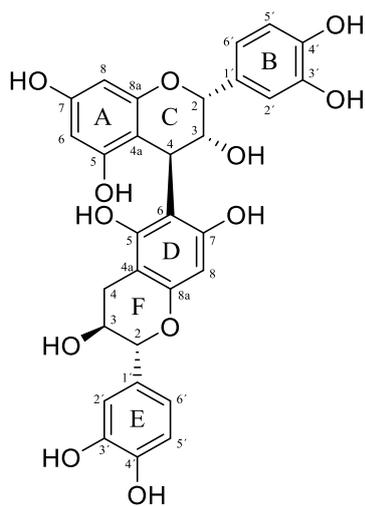
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 4,48 (1H, d, $J = 9,7$ Hz, H-2_C), δ_{H} 4,67 (1H, dd, $J = 9,6$, 8,3 Hz, H-3_C), δ_{H} 4,73 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-4_C), δ_{H} 5,84 (1H, m, H-6_A), δ_{H} 5,85 (1H, m, H-8_A), δ_{H} 7,02 (1H, d, $J = 1,7$ Hz, H-2'_B), δ_{H} 6,81 (1H, d, $J = 8,1$ Hz, H-5'_B), δ_{H} 6,88 (1H, dd, $J = 7,5$, 1,4 Hz, H-6'_B), δ_{H} 5,24 (1H, br s, H-2_F), δ_{H} 3,99 (1H, br s, H-3_F), δ_{H} 4,74 (1H, d, $J = 1,1$ Hz, H-4_F), δ_{H} 6,00 (1H, s, H-6_D), δ_{H} 7,01 (1H, d, $J = 1,5$ Hz, H-2'_E), δ_{H} 6,72 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-5'_E), δ_{H} 6,68 (1H, dd, $J = 8,2$, 1,4 Hz, H-6'_E), δ_{H} 4,94 (1H, d, $J = 5,8$ Hz, H-2_I), δ_{H} 4,14 (1H, dd, $J = 11,1$, 5,6 Hz, H-3_I), δ_{H} 2,68 (1H, dd, $J = 13,4$, 4,9 Hz, H-4 α _I), δ_{H} 2,62 (1H, dd, $J = 16,4$, 6,0 Hz, H-4 β _I), δ_{H} 5,90 (1H, s, H-6_G), δ_{H} 6,91 (1H, d, $J = 1,4$ Hz, H-2'_H), δ_{H} 6,74 (1H, d, $J = 8,3$ Hz, H-5'_H), δ_{H} 6,89 (1H, dd, $J = 7,9$, 1,6 Hz, H-6'_H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 83,6 (C-2_C), δ_{C} 73,1 (C-3_C), δ_{C} 39,1 (C-4_C), δ_{C} 107,2 (C-4 α _A), δ_{C} 157,5 (C-5_A), δ_{C} 97,7 (C-6_A), δ_{C} 157,4 (C-7_A), δ_{C} 96,1 (C-8_A), δ_{C} 158,5 (C-8 α _A), δ_{C} 132,6 (C-1'_B), δ_{C} 116,4 (C-2'_B), δ_{C} 146,6 (C-3'_B), δ_{C} 146,2 (C-4'_B), δ_{C} 116,0 (C-5'_B), δ_{C} 121,3 (C-6'_B), δ_{C} 77,4 (C-2_F), δ_{C} 72,7 (C-3_F), δ_{C} 37,1 (C-4_F), δ_{C} 101,3 (C-4 α _D), δ_{C} 157,1 (C-5_D), δ_{C} 97,7 (C-6_D),

δ_C 157,1 (C-7_D), δ_C 107,4 (C-8_D), δ_C 155,8 (C-8_{AD}), δ_C 133,0 (C-1'_E), δ_C 115,0 (C-2'_E), δ_C 145,9 (C-3'_E), δ_C 145,3 (C-4'_E), δ_C 116,0 (C-5'_E), δ_C 118,7 (C-6'_E), δ_C 82,1 (C-2_I), δ_C 68,4 (C-3_I), δ_C 26,9 (C-4_I), δ_C 100,7 (C-4_{AG}), δ_C 155,8 (C-5_G), δ_C 97,4 (C-6_G), δ_C 156,1 (C-7_G), δ_C 107,8 (C-8_G), δ_C 153,9 (C-8_{AG}), δ_C 132,6 (C-1'_H), δ_C 114,6 (C-2'_H), δ_C 146,0 (C-3'_H), δ_C 146,1 (C-4'_H), δ_C 116,2 (C-5'_H), δ_C 119,4 (C-6'_H)

Bemerkungen: Die NMR- sowie die CD spektroskopischen Daten stimmen mit den Werten bei Wiesneth (2017) überein. Ebenso wie in dieser Veröffentlichung konnte keine $^3J_{HC}$ HMBC Kopplung von H-2_F auf C-8_{AD} detektiert werden. Der Drehwert liegt im Gegensatz zu Wiesneth (2017, $[\alpha]_D = 73,2$) im negativen Bereich. Da allerdings die NMR sowie die CD spektroskopischen Daten in sehr guter Übereinstimmung sind, ist beim Drehwert von einer Beeinflussung durch Minorkomponenten in der Probe auszugehen.

3.2.1.6.8 Procyanidin B7 (Epicatechin-(4 β →6)-Catechin (62))



62

Fraktion: G9M8H1 (19,6 mg, 2.1.9.4.6, S.74)

Aussehen: beige-braunes Pulver

$[\alpha]_D^{26} = 12,3$ (c 1,31 in MeOH)

CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -14,95 (205), 10,04 (217), 8,30 (240), -1,14 (280)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 577,1360 (berechnet: C₃₀H₂₅O₁₂, 577,1351)

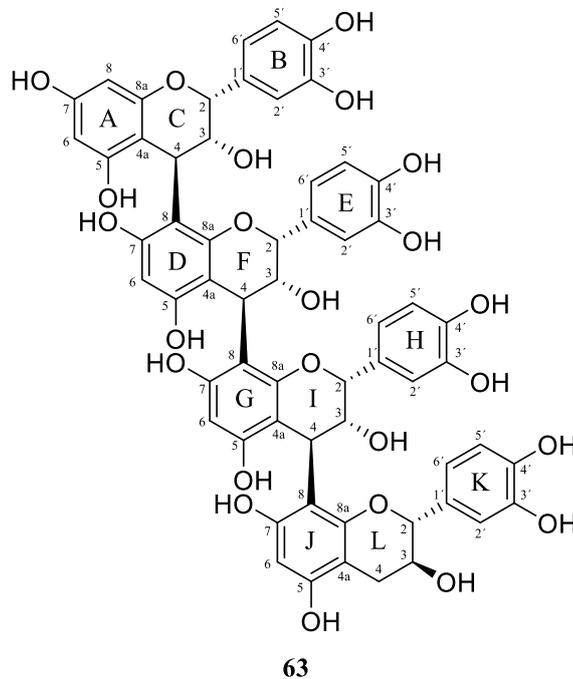
¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 298 K, 2 Rotamere: m_{aj}/m_{in} ca. 60:40): δ_H 4,91 (1H, br s, H-2_C), δ_H 4,01 (1H, br s, H-3_C), δ_H 4,56 (1H, d, $J = 1,1$ Hz, H-4_C), δ_H 6,00 (1H, d, $J = 1,7$ Hz, H-6_A),

δ_{H} 6,05 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-8_A), δ_{H} 6,89 (1H, d, $J = 1,7$ Hz, H-2'_B), δ_{H} 6,73 (1H, d, $J = 8,1$ Hz, H-5'_B), δ_{H} 6,69 (1H, dd, $J = 8,2; 1,8$ Hz, H-6'_B), δ_{H} 4,58 (1H, d, $J = 7,4$ Hz, H-2_F), δ_{H} 3,97 (1H, m, H-3_F), δ_{H} 2,76 (1H, m, H-4 α _F), δ_{H} 2,46 (1H, dd, $J = 15,3; 7,4$ Hz, H-4 β _F), δ_{H} maj 5,85 (1H, s, H-8_D), δ_{H} min 6,16 (1H, s, H-8_D), δ_{H} 6,84 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2'_E), δ_{H} 6,75 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5'_E), δ_{H} 6,72 (1H, dd, $J = 7,9; 2,1$ Hz, H-6'_E)

¹³C-NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 77,3 (C-2_C), δ_{C} 72,7 (C-3_C), δ_{C} 37,7 (C-4_C), δ_{C} 99,8 (C-4_A), δ_{C} 159,4 (C-5_A), δ_{C} 96,8 (C-6_A), δ_{C} 159,4 (C-7_A), δ_{C} 96,1 (C-8_A), δ_{C} 158,0 (C-8_A), δ_{C} 132,3 (C-1'_B), δ_{C} 115,2 (C-2'_B), δ_{C} 146,2 (C-3'_B), δ_{C} 145,7 (C-4'_B), δ_{C} 115,9 (C-5'_B), δ_{C} 119,2 (C-6'_B), δ_{C} 82,6 (C-2_F), δ_{C} 68,8 (C-3_F), δ_{C} 28,6 (C-4_F), δ_{C} 101,4 (C-4_{AD}), δ_{C} 155,7 (C-5_D), δ_{C} 108,2 (C-6_D), δ_{C} 155,9 (C-7_D), δ_{C} maj 96,8 (C-8_D), δ_{C} min 99,8 (C-8_D), δ_{C} 155,0 (C-8_{AD}), δ_{C} 132,2 (C-1'_E), δ_{C} 115,2 (C-2'_E), δ_{C} 146,3 (C-3'_E), δ_{C} 146,0 (C-4'_E), δ_{C} 116,1 (C-5'_E), δ_{C} 120,0 (C-6'_E)

Bemerkungen: Alle spektroskopischen Daten stimmen mit denen von Wiesneth (2017) überein (Lit.: [α]_D = 65,9).

3.2.1.6.9 Arecatannin A₂ (Epicatechin-(4 β →8)-Epicatechin-(4 β →8)-Epicatechin-(4 β →8)-Catechin, 63)



Fraktion: G10M7H2 (20,6 mg, 2.1.9.4.8, S.75)

Aussehen: beige-braunes Pulver

$$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = 80,5 \text{ (c } 1,03 \text{ in MeOH)}$$

CD (c $1,75 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -49,91 (205), 34,21 (218), 32,35 (238), -1,73 (274)

Negative ESI-HRMS: $[\text{M-H}]^-$ m/z 1153,2637 (berechnet: $\text{C}_{60}\text{H}_{49}\text{O}_{24}$, 1153,2619)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD, 233 K): δ_{H} 5,29 (1H, br s, H-2_C), δ_{H} 4,08 (1H, br s, H-3_C), δ_{H} 4,74 (1H, br s, H-4_C), δ_{H} 5,97^j (1H, br s, H-6_A), δ_{H} 6,01ⁱ (1H, br s, H-8_A), δ_{H} 7,12 (1H, br s, H-2'_B), δ_{H} 6,64-6,80 (H-5'_B), δ_{H} 6,64-6,80 (H-6'_B), δ_{H} 5,10^e (1H, br s, H-2_F), δ_{H} 3,98 (1H, d, $J = 1,6$ H-3_F), δ_{H} 4,72 (1H, br s, H-4_F), δ_{H} 5,92^k (1H, s, H-6_D), δ_{H} 6,89 (1H, br s, H-2'_E), δ_{H} 6,64-6,80 (H-5'_E), δ_{H} 6,65-6,69 (H-6'_E), δ_{H} 5,37 (1H, br s, H-2_I), δ_{H} 4,13 (1H, d, $J = 1,4$ H-3_I), δ_{H} 4,79 (1H, br s, H-4_I), δ_{H} 5,93^k (1H, s, H-6_G), δ_{H} 7,04 (1H, br s, H-2'_H), δ_{H} 6,64-6,80 (H-5'_H), δ_{H} 6,83^f (1H, m, H-6'_H), δ_{H} 5,08^e (1H, m, H-2_L), δ_{H} 4,23 (1H, m, H-3_L), δ_{H} 2,51^l (1H, m, H-4 α _L), δ_{H} 2,60^l (1H, m, H-4 β _L), δ_{H} 5,90 (1H, s, H-6_J), δ_{H} 6,84^f (1H, m, H-2'_K), δ_{H} 6,64-6,80 (H-5'_K), δ_{H} 6,93 (1H, m, H-6'_K)

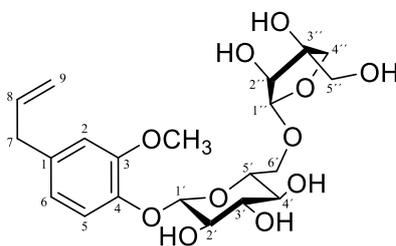
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOD, 233 K): δ_{C} 76,2 (C-2_C), δ_{C} 72,9 (C-3_C), δ_{C} 37,0 (C-4_C), δ_{C} 102,0 (C-4_{aA}), δ_{C} 157,6^{a,h} (C-5_A), δ_{C} 95,4ⁱ (C-6_A), δ_{C} 158,6 (C-7_A), δ_{C} 95,5ⁱ (C-8_A), δ_{C} 157,6^{a,h} (C-8_{aA}), δ_{C} 132,3 (C-1'_B), δ_{C} 114,4 (C-2'_B), δ_{C} 145,4^b (C-3'_B), δ_{C} 144,8 (C-4'_B), δ_{C} 115,4 (C-5'_B), δ_{C} 118,1 (C-6'_B), δ_{C} 76,4 (C-2_F), δ_{C} 73,3 (3_F), δ_{C} 36,6 (C-4_F), δ_{C} 101,8 (C-4_{aD}), δ_{C} 157,0 (C-5_D), δ_{C} 96,5 (C-6_D), δ_{C} 156,4 (C-7_D), δ_{C} 106,2 (C-8_D), δ_{C} 154,7 (C-8_{aD}), δ_{C} 132,2 (C-1'_E), δ_{C} 114,6 (C-2'_E), δ_{C} 145,5^c (C-3'_E), δ_{C} 145,0 (C-4'_E), δ_{C} 115,4 (C-5'_E), δ_{C} 118,6 (C-6'_E), δ_{C} 76,5 (C-2_I), δ_{C} 71,8 (C-3_I), δ_{C} 36,8 (C-4_I), δ_{C} 102,4 (C-4_{aG}), δ_{C} 157,4 (C-5_G), δ_{C} 96,5 (C-6_G), δ_{C} 156,1 (C-7_G), δ_{C} 106,7 (C-8_G), δ_{C} 154,5 (C-8_{aG}), δ_{C} 132,4 (C-1'_H), δ_{C} 114,5 (C-2'_H), δ_{C} 145,5^c (C-3'_H), δ_{C} 144,9 (C-4'_H), δ_{C} 115,4 (C-5'_H), δ_{C} 118,3 (C-6'_H), δ_{C} 81,0 (C-2_L), δ_{C} 67,7 (C-3_L), δ_{C} 25,6 (C-4_L), δ_{C} 99,5 (C-4_{aJ}), δ_{C} 155,4 (C-5_J), δ_{C} 96,2 (C-6_J), δ_{C} 157,6^{a,h} (C-7_J), δ_{C} 107,8 (C-8_J), δ_{C} 153,3 (C-8_{aJ}), δ_{C} 132,0 (C-1'_K), δ_{C} 113,2 (C-2'_K), δ_{C} 145,8 (C-3'_K), δ_{C} 145,4^b (C-4'_K), δ_{C} 115,4 (C-5'_K), δ_{C} 118,7 (C-6'_K)

^{a-f}: überlappende Signale, ^{h-l}: austauschbar

Bemerkungen: Die NMR Daten, das CD-Spektrum und der Drehwert stimmen mit Wiesneth et al. (2015) überein (Lit.: $[\alpha]_{\text{D}} = 74,9$).

3.2.1.7 Phenylpropanoide

3.2.1.7.1 Eugenyl-*O*- β -apiofuranosyl-(1''-6')-*O*- β -D-glucopyranosid (64)



64

Fraktion: S2M8H3 (7,3 mg, 2.1.8.5.8, S.47)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{max} : 224 nm, 280 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -82,2$ (c 0,91 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\varepsilon$ (nm): -2,23 (202), -1,99 (225), 0,67 (252), -0,52 (275), 0,53 (303)

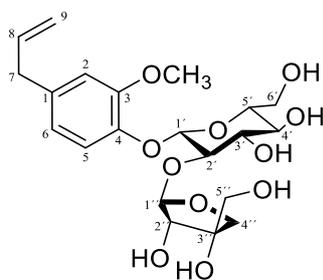
Positive ESI-HRMS: $[M+Na]^+$ m/z 481,1684 (berechnet: $C_{21}H_{30}NaO_{11}$, 481,1680)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,82 (1H, d, $J = 1,8$ Hz, H-2), δ_{H} 7,07 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5), δ_{H} 6,74 (1H, dd, $J = 1,9$; 8,2 Hz, H-6), δ_{H} 3,32 (2H, d, $J = 6,5$ Hz, H₂-7), δ_{H} 5,95 (1H, ddt, $J = 6,8$; 10,2; 16,9 Hz, H-8), δ_{H} 5,02 (1H, ddt, $J = 1,4$; 3,0; 10,1 Hz, H-9a), δ_{H} 5,06 (1H, ddd, $J = 1,6$; 3,3; 17,0 Hz, H-9b), δ_{H} 3,83 (3H, s, 3-OCH₃), δ_{H} 4,79 (1H, d, $J = 7,3$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,47 (1H, dd, $J = 8,3$; 8,3 Hz, H-2'), δ_{H} 3,43 (1H, t, $J = 8,8$; 8,8 Hz, H-3'), δ_{H} 3,33 (1H, dd, $J = 9,5$; 9,5 Hz, H-4'), δ_{H} 3,52 (1H, ddd, $J = 1,9$; 6,5; 9,8 Hz, H-5'), δ_{H} 3,98 (1H, dd, $J = 1,9$; 11,2 Hz, H-6a'), δ_{H} 3,60 (1H, dd, $J = 6,5$; 11,1 Hz, H-6b'), δ_{H} 4,96 (1H, d, $J = 2,3$ Hz, H-1''), δ_{H} 3,88 (1H, d, $J = 2,5$ Hz, H-2''), δ_{H} 3,73 (1H, d, $J = 9,7$ Hz, H-4a''), δ_{H} 3,93 (1H, d, $J = 9,7$ Hz, H-4b''), δ_{H} 3,56 (2H, s, H₂-5'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 136,5 (C-1), δ_{C} 114,2 (C-2), δ_{C} 150,8 (C-3), δ_{C} 146,3 (C-4), δ_{C} 118,4 (C-5), δ_{C} 122,2 (C-6), δ_{C} 40,8 (C-7), δ_{C} 139,0 (C-8), δ_{C} 115,9 (C-9), δ_{C} 56,7 (3-OCH₃), δ_{C} 103,2 (C-1'), δ_{C} 74,9 (C-2'), δ_{C} 77,8 (C-3'), δ_{C} 71,6 (C-4'), δ_{C} 77,0 (C-5'), δ_{C} 68,7 (C-6'), δ_{C} 111,0 (C-1''), δ_{C} 78,0 (C-2''), δ_{C} 80,5 (C-3''), δ_{C} 75,0 (C-4''), δ_{C} 65,6 (C-5'')

Bemerkungen: Die NMR Daten, die UV-Maxima sowie der Drehwert stimmen mit den Daten bei Takeda et al. (1998, $[\alpha]_D = 95,9$) überein. In der Literatur sind die Verschiebungen von C-2 und C-5 falsch zugeordnet, da in der hier vorliegenden Arbeit die Kohlenstoffe eindeutig zu den dazugehörigen Protonen mittels HSQC Kopplung bewiesen werden konnte.

3.2.1.7.2 Eugenyl-*O*- β -apiofuranosyl-(1''-2'')-*O*- β -D-glucopyranosid (65)



65

Fraktion: S2M8H4 (10,8 mg, 2.1.8.5.8, S.47)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{\max} : 224 nm, 280 nm

$[\alpha]_D^{24} = -80,0$ (c 1,08 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -4,59 (206), -1,18 (274), 0,12 (293)

Positive ESI-HRMS: $[M+Na]^+$ m/z 481,1684 (berechnet: $C_{21}H_{30}NaO_{11}$, 481,1680)

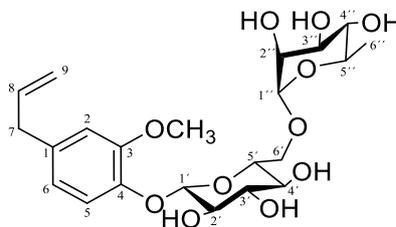
1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 6,79 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2), δ_H 7,01 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5), δ_H 6,69 (1H, dd, $J = 1,80; 8,22$ Hz, H-6), δ_H 3,31 (2H, m, H₂-7), δ_H 5,94 (1H, tdd, $J = 6,73; 10,16; 16,91$ Hz, H-8), δ_H 5,01 (1H, m, H-9a), δ_H 5,05 (1H, m, H-9b), δ_H 3,80 (3H, s, Hz, 3-OCH₃), δ_H 4,94 (1H, d, $J = 7,7$ Hz, H-1'), δ_H 3,69 (1H, dd, $J = 7,9; 9,0$ Hz, H-2'), δ_H 3,58 (1H, dd, $J = 8,9; 8,9$ Hz, H-3'), δ_H 3,39 (1H, dd, $J = 8,9; 8,4$ Hz, H-4'), δ_H 3,36 (1H, dd, $J = 9,7; 2,1$ Hz, H-5'), δ_H 3,66 (1H, dd, $J = 5,2; 12,1$ Hz, H-6a'), δ_H 3,84 (1H, dd, $J = 1,9; 12,2$ Hz, H-6b'), δ_H 5,53 (1H, d, $J = 1,3$ Hz, H-1''), δ_H 3,97 (1H, d, $J = 1,2$ Hz, H-2''), δ_H 3,73 (1H, d, $J = 9,7$ Hz, H-4a''), δ_H 4,17 (1H, d, $J = 9,7$ Hz, H-4b''), δ_H 3,52 (1H, d, $J = 11,5$ Hz, H-5a''), δ_H 3,57 (1H, d, $J = 11,6$ Hz, H-5b'')

^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_C 136,0 (C-1), δ_C 114,0 (C-2), δ_C 150,7 (C-3), δ_C 146,3 (C-4), δ_C 117,4 (C-5), δ_C 121,8 (C-6), δ_C 40,8 (C-7), δ_C 139,1 (C-8), δ_C 115,8 (C-9), δ_C 56,4 (3-

OCH₃), δ_c 101,1 (C-1'), δ_c 77,5 (C-2'), δ_c 78,8 (C-3'), δ_c 71,5 (C-4'), δ_c 78,0 (C-5'), δ_c 62,5 (C-6'), δ_c 110,2 (C-1''), δ_c 77,8 (C-2''), δ_c 80,8 (C-3''), δ_c 75,5 (C-4''), δ_c 66,2 (C-5'')

Bemerkungen: Die NMR Daten stimmten weitestgehend mit Wang et al. (2016a) überein. Kleinere Abweichungen der chemischen Verschiebungen könnten auf die unterschiedlichen Lösungsmittel (Wang et al.: gemessen in DMSO-*d*₆) zurückzuführen sein. Allerdings ergab sich im Zuge dieser Arbeit ein komplett anderer Drehwert und die UV-Maxima weichen ebenfalls von den Literaturdaten ab ($[\alpha]_D = 14$; UV (MeOH) λ_{\max} 210 nm, 255 nm, 282 nm). Da es sich hier um das gleiche Aglykon wie bei S2M8H4 und S2M8H5 handelt, der glykosidische Rest nicht zum Chromophor über 200 nm beiträgt, und immer dieselben Maxima (224 nm, 280 nm) gemessen wurden, ist von einem Messfehler in der Literatur auszugehen. Außerdem stimmen die chemischen Verschiebungen der beiden Zucker mit denen einer sehr ähnlichen Verbindung (Coniferylalcohol 4-*O*- α -D-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 2)- α -D-glucopyranosid (gemessen in MeOD) überein (Çalis et al. 2001). Der von Çalis et al. (2001) publizierte Drehwert (Lit.: $[\alpha]_D = -56,0$) stimmt auch eher mit dem hier gemessenen Wert überein, weshalb anzunehmen ist, dass die Verbindung bei der Aufnahme der UV und Polarimetriedaten bei Wang et al. (2016a) nicht mehr intakt war.

3.2.1.7.3 Eugenol-rutinosid (Eugenyl-*O*- α -rhamnopyranosyl-(1''-2')-*O*- β -D-glucopyranosid, 66)



66

Fraktion: S2M8H5 (3,7 mg, 2.1.8.5.8, S.47)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{\max} : 224 nm, 280 nm

$[\alpha]_D^{24} = -37,6$ (c 0,46 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -1,81 (205), 0,25 (215), -0,76 (228), 1,95 (249), 1,11 (292)

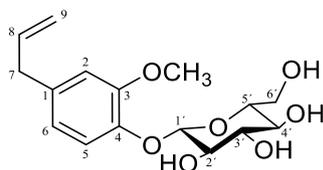
Positive ESI-HRMS: $[M+Na]^+$ m/z 495,1838 (berechnet: C₂₂H₃₂NaO₁₁, 495,1837)

¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,82 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2), δ_{H} 7,05 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5), δ_{H} 6,74 (1H, dd, $J = 2,0; 8,2$ Hz, H-6), δ_{H} 3,33 (2H, d, $J = 6,7$ Hz, H₂-7), δ_{H} 5,95 (1H, tdd, $J = 6,8; 10,2; 16,9$ Hz, H-8), δ_{H} 5,02 (1H, ddd, $J = 1,3; 3,3; 10,0$ Hz, H-9a), δ_{H} 5,05 (1H, ddd, $J = 1,7; 3,5; 17,0$ Hz, H-9b), δ_{H} 3,84 (3H, s, 3-OCH₃), δ_{H} 4,79 (1H, d, $J = 7,4$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,46 (1H, m, H-2'), δ_{H} 3,43 (1H, dd, $J = 8,8; 8,8$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,36 (1H, dd, $J = 9,5; 9,5$ Hz, H-4'), δ_{H} 3,49 (1H, ddd, $J = 2,1; 6,1; 9,5$ Hz, H-5'), δ_{H} 3,59 (1H, dd, $J = 6,3; 11,1$ Hz, H-6a'), δ_{H} 3,98 (1H, dd, $J = 1,9; 11,0$ Hz, H-6b'), δ_{H} 4,69 (1H, d, $J = 1,5$ Hz, H-1''), δ_{H} 3,80 (1H, dd, $J = 1,7; 3,4$ Hz, H-2''), δ_{H} 3,67 (1H, dd, $J = 3,5; 9,5$ Hz, H-3''), δ_{H} 3,34 (1H, dd, $J = 9,6; 9,6$ Hz, H-4''), δ_{H} 3,63 (1H, dd, $J = 6,2; 9,5$ Hz, H-5''), δ_{H} 1,19 (1H, d, $J = 6,2$ Hz, H-6'')

¹³C-NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 136,6 (C-1), δ_{C} 114,2 (C-2), δ_{C} 150,8 (C-3), δ_{C} 146,3 (C-4), δ_{C} 118,4 (C-5), δ_{C} 122,1 (C-6), δ_{C} 40,8 (C-7), δ_{C} 139,0 (C-8), δ_{C} 115,9 (C-9), δ_{C} 56,7 (3-OCH₃), δ_{C} 103,1 (C-1'), δ_{C} 75,0 (C-2'), δ_{C} 77,9 (C-3'), δ_{C} 71,5 (C-4'), δ_{C} 76,9 (C-5'), δ_{C} 67,8 (C-6'), δ_{C} 102,1 (C-1''), δ_{C} 72,2 (C-2''), δ_{C} 72,4 (C-3''), δ_{C} 74,1 (C-4''), δ_{C} 69,8 (C-5''), δ_{C} 17,9 (C-6'')

Bemerkungen: Alle spektroskopischen Daten stimmen mit Orihara (1992, $[\alpha]_{\text{D}} = -59$) überein.

3.2.1.7.4 Citrusin C (Eugenol-*O*- β -D-glucoopyranosid, 67)



67

Fraktion: S2M9H1H1 (4,0 mg, 2.1.8.5.10, S.48), S3F4M5H1 (9,4 mg, 2.1.8.5.22, S.56)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{max} : 224 nm, 280 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -20,8$ (c 0,50 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -3,87 (204), -2,14 (225), -0,81 (274), 0,25 (303), -0,25 (315), 0,32 (321)

Negative ESI-HRMS: $[\text{M}+\text{Cl}]^-$ m/z 361,1059 (berechnet: C₁₆H₂₂ClO₇, 361,1060)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,82 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2), δ_{H} 7,08 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5), δ_{H} 6,72 (1H, dd, $J = 2,0; 8,2$ Hz, H-6), δ_{H} 3,32 (2H, d, $J = 6,7$ Hz, H₂-7), δ_{H} 5,94 (1H, tdd, $J = 6,8; 10,2; 16,9$ Hz, H-8), δ_{H} 5,02 (1H, ddd, $J = 1,3; 3,3; 10,1$ Hz, H-9a), δ_{H} 5,05 (1H, ddd, $J = 1,7; 3,5; 17,1$ Hz, H-9b), δ_{H} 3,83 (3H, s, 3-OCH₃), δ_{H} 4,83 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,47 (1H, dd, $J = 7,9; 10,5$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,44 (1H, dd, $J = 9,4; 9,4$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,37 (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,37 (1H, m, H-5'), δ_{H} 3,68 (1H, m, H-6a'), δ_{H} 3,86 (1H, dd, $J = 1,6; 12,0$ Hz, H-6b')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 136,5 (C-1), δ_{C} 114,2 (C-2), δ_{C} 150,8 (C-3), δ_{C} 146,4 (C-4), δ_{C} 118,3 (C-5), δ_{C} 122,1 (C-6), δ_{C} 40,8 (C-7), δ_{C} 139,0 (C-8), δ_{C} 115,8 (C-9), δ_{C} 56,7 (3-OCH₃), δ_{C} 103,1 (C-1'), δ_{C} 75,0 (C-2'), δ_{C} 77,9 (C-3'), δ_{C} 71,4 (C-4'), δ_{C} 78,2 (C-5'), δ_{C} 62,5 (C-6')

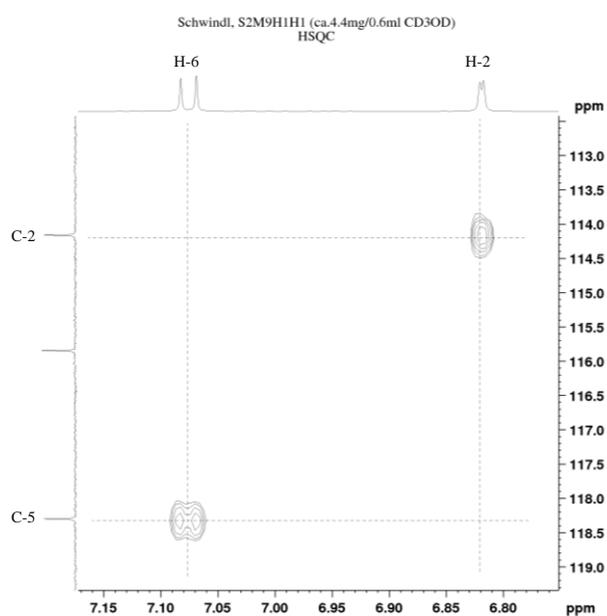
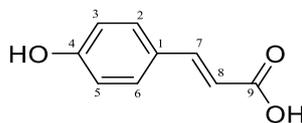


Abbildung 58 Ausschnitt aus dem HSQC Spektrum von 67.

Bemerkungen: Die UV und NMR Daten sowie die Polarimetrie stimmen mit den von Kim et al. (2004) publizierten Daten überein ($[\alpha]_{\text{D}} = -43,6$). In der Literatur wurden die Verschiebungen von C-2 (δ_{C} 114,2) und C-5 (δ_{C} 118,3) falsch zugeordnet, da hier eindeutig die Zuordnung von H-2 und H-5 über ein HSQC Experiment nachgewiesen wurde (Abbildung 58). Weiter konnten im Zuge der vorliegenden Arbeit leicht unterschiedliche Verschiebungen von H-3' (δ_{H} 3,44 versus δ_{H} 3,39) und H-5' (δ_{H} 3,37 versus δ_{H} 3,47) nachgewiesen werden.

3.2.1.7.5 *E-p*-Cumarsäure (68)



68

Fraktion: S5M7H7 (1,9 mg, 2.1.8.5.28, S.61)

Aussehen: weißlich gelbes Pulver

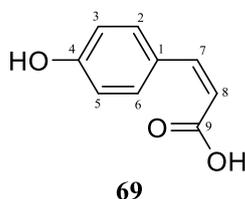
Negative ESI-HRMS: $[\text{M-H}]^-$ m/z 163,0404 (berechnet: C₉H₇O₃, 163,0401)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 7,43 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-2), δ_{H} 6,79 (1H, d, $J = 8,4$ Hz, H-3), δ_{H} 6,79 (1H, d, $J = 8,4$ Hz, H-5), δ_{H} 7,43 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-6), δ_{H} 7,56 (1H, d, $J = 15,8$ Hz, H-7), δ_{H} 6,28 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 127,5 (C-1), δ_{C} 131,0 (C-2), δ_{C} 116,8 (C-3), δ_{C} 161,1 (C-4), δ_{C} 116,8 (C-5), δ_{C} 131,0 (C-6), δ_{C} 145,9 (C-7), δ_{C} 116,4 (C-8), δ_{C} 171,6 (C-9)

Bemerkungen: Die $^1\text{H-NMR}$ Daten sind mit denen bei Lee et al. (2008) identisch. Aufgrund deutlicher Verunreinigung mit anderen Verbindungen wurden keine weiteren spektroskopischen Daten erhoben.

3.2.1.7.6 *Z-p*-Cumarsäure (69)



Fraktion: S5M7H7 (1,9 mg, 2.1.8.5.28, S.61)

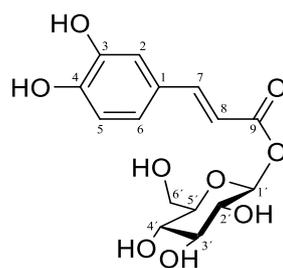
Aussehen: weißlich gelbes Pulver

Negative ESI-HRMS: $[\text{M-H}]^-$ m/z 163,0404 (berechnet: $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3$, 163,0401)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 7,55 (1H, dd, $J = 8,5; 2,1$ Hz, H-2), δ_{H} 6,71 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-3), δ_{H} 6,71 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-5), δ_{H} 7,55 (1H, dd, $J = 8,5; 2,1$ Hz, H-6), δ_{H} 6,66 (1H, d, $J = 12,7$ Hz, H-7), δ_{H} 5,78 (1H, d, $J = 12,7$ Hz, H-8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 128,2 (C-1), δ_{C} 132,9 (C-2), δ_{C} 115,8 (C-3), δ_{C} 159,4 (C-4), δ_{C} 115,8 (C-5), δ_{C} 132,9 (C-6), δ_{C} 140,6 (C-7), δ_{C} 119,6 (C-8), δ_{C} 172,1 (C-9)

Bemerkungen: Die NMR Daten sind ähnlich zu Salum et al. (2010). Da in der Literatur $\text{DMSO-}d_6$ als Lösungsmittel verwendet wurde, ergaben sich leichte Unterschiede bei den chemischen Verschiebungen. Auf die *Z*-Konfiguration und somit einen geringeren Diederwinkel zwischen den beiden vicinalen Protonen H-7 und H-8 deutet auch die wesentlich kleinere Kopplungskonstante $J = 12,7$ Hz (anstatt $J \approx 15,8$ Hz beim *E*-Konformer) hin. Weitere spektroskopische Daten können aufgrund der Verunreinigung mit anderen Verbindungen nicht angegeben werden.

3.2.1.7.7 Phoeniceosid (1-*O-E-Caffeoyl-β-D-gluco*yranosid, 70)

70

Fraktion: S5M2H5 (1,6 mg, 2.1.8.5.25, S.59)

Aussehen: braunes Pulver

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 14,7$ (c 0,20 in MeOH)

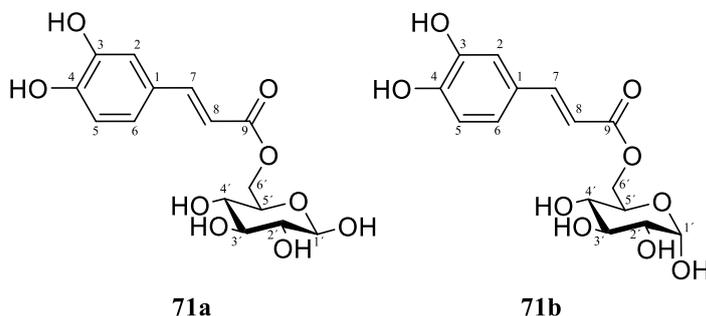
Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 341,0884 (berechnet: $C_{15}H_{17}O_9$, 341,0878)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 7,04 (1H, d, $J = 2,0$ Hz, H-2), δ_{H} 6,77 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5), δ_{H} 6,95 (1H, dd, $J = 2,0; 8,2$ Hz, H-6), δ_{H} 7,65 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-7), δ_{H} 6,28 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-8), δ_{H} 5,56 (1H, d, $J = 7,9$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,41 (1H, dd, $J = 7,7; 7,7$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,44 (1H, dd, $J = 8,5; 8,5$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,37 (1H, dd, $J = 8,3; 9,5$ Hz, H-4'), δ_{H} 3,40 (1H, ddd, $J = 2,3; 4,2; 11,5$ Hz, H-5'), δ_{H} 3,68 (1H, dd, $J = 4,9; 12,3$ Hz, H-6a'), δ_{H} 3,84 (1H, dd, $J = 2,0; 12,1$ Hz, H-6b')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 127,3 (C-1), δ_{C} 115,1 (C-2), δ_{C} 146,9 (C-3), δ_{C} 150,4 (C-4), δ_{C} 116,6 (C-5), δ_{C} 123,3 (C-6), δ_{C} 148,5 (C-7), δ_{C} 114,1 (C-8), δ_{C} 167,8 (C-9), δ_{C} 95,8 (C-1'), δ_{C} 74,1 (C-2'), δ_{C} 78,1 (C-3'), δ_{C} 71,1 (C-4'), δ_{C} 78,8 (C-5'), δ_{C} 62,4 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind sehr ähnlich zu denen von Ina et al. (1987), obwohl diese in DMSO- d_6 aufgenommen wurden. Zusätzlich zu den in der Literatur veröffentlichten Daten konnten hier alle Verschiebungen der Glucose zugeordnet werden. Die Polarimetrie ergab keine Übereinstimmung mit den Literaturwerten ($[\alpha]_{\text{D}} = -11,1$), da die hier beschriebene Verbindung in der Mischung mit einer weiteren Substanz vorliegt.

3.2.1.7.8 6-*O-E*-Caffeoyl- β -D-glucopyranose und 6-*O-E*-Caffeoyl- α -D-glucopyranose (71a/71b)



Fraktionen: S5M2H7 (3,4 mg, 2.1.8.5.25, S.59), S5M2H8 (2,3 mg, 2.1.8.5.25, S.59)

Aussehen: braunes Pulver

UV λ_{\max} : 232 nm, 243 nm, 299 nm, 330 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 25,3$ (c 0,43 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 2,50 (202), 1,16 (215), 1,02 (252)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 341,0877 (berechnet: $C_{15}H_{17}O_9$, 341,0878)

β -Konfiguration:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 7,03 (1H, br s, H-2), δ_{H} 6,77 (1H, d, $J = 8,1$ Hz, H-5), δ_{H} 6,93 (1H, dd, $J = 1,8; 8,1$ Hz, H-6), δ_{H} 7,55 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-7), δ_{H} 6,26 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-8), δ_{H} 4,50 (1H, d, $J = 7,7$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,15 (1H, dd, $J = 7,9; 8,8$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,36 (1H, d, $J = 7,1$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,35 (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,53 (1H, ddd, $J = 1,9; 6,1; 9,3$ Hz, H-5'), δ_{H} 4,28 (1H, dd, $J = 6,1; 12,0$ Hz, H-6a'), δ_{H} 4,49 (1H, dd, $J = 2,1; 12,0$ Hz, H-6b')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 127,7^a (C-1), δ_{C} 115,0 (C-2), δ_{C} 147,1 (C-3), δ_{C} 149,7 (C-4), δ_{C} 116,5 (C-5), δ_{C} 123,0 (C-6), δ_{C} 146,9 (C-7), δ_{C} 114,8^b (C-8), δ_{C} 169,1 (C-9), δ_{C} 98,3 (C-1'), δ_{C} 76,2 (C-2'), δ_{C} 78,0 (C-3'), δ_{C} 71,8 (C-4'), δ_{C} 75,5 (C-5'), δ_{C} 64,8 (C-6')

^{a,b}: austauschbar mit Kohlenstoffverschiebungen aus α -Konformer

α -Konfiguration:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 7,03 (1H, bs, H-2), δ_{H} 6,77 (1H, d, $J = 8,1$ Hz, H-5), δ_{H} 6,93 (1H, dd, $J = 1,8; 8,1$ Hz, H-6), δ_{H} 7,55 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-7), δ_{H} 6,26 (1H, d, $J = 15,9$

Hz, H-8), δ_{H} 5,10 (1H, d, $J = 3,6$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,38 (1H, dd, $J = 3,7; 9,7$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,69 (1H, dd, $J = 9,2$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,33 (1H, m, H-4'), δ_{H} 4,02 (1H, ddd, $J = 2,1; 5,5; 10,0$ Hz, H-5'), δ_{H} 4,31 (1H, dd, $J = 5,7; 12,0$ Hz, H-6a'), δ_{H} 4,43 (1H, dd, $J = 2,1; 11,8$ Hz, H-6b')

^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 127,7^a (C-1), δ_{C} 115,1 (C-2), δ_{C} 147,1 (C-3), δ_{C} 149,7 (C-4), δ_{C} 116,5 (C-5), δ_{C} 123,0 (C-6), δ_{C} 146,9 (C-7), δ_{C} 114,9^b (C-8), δ_{C} 169,2 (C-9), δ_{C} 94,0 (C-1'), δ_{C} 73,8 (C-2'), δ_{C} 74,8 (C-3'), δ_{C} 72,0 (C-4'), δ_{C} 70,8 (C-5'), δ_{C} 64,9 (C-6')

^{a,b}: austauschbar mit Kohlenstoffverschiebungen aus β -Konformer

Bemerkungen: Die Polarimetrie und NMR Daten stimmen mit Shimomura et al. (1986) überein ($[\alpha]_{\text{D}} = 26,8$). In der Literatur sind jedoch die Verschiebungen von C-3 mit C-4 vertauscht. Geht man davon aus, dass $^3J_{\text{HC}}$ -Kopplungen im HMBC Experiment bevorzugt detektiert werden (Hesse et al. 2005), so müsste C-4 die weiter im Tieffeld gelegene Verschiebung aufweisen, da eine

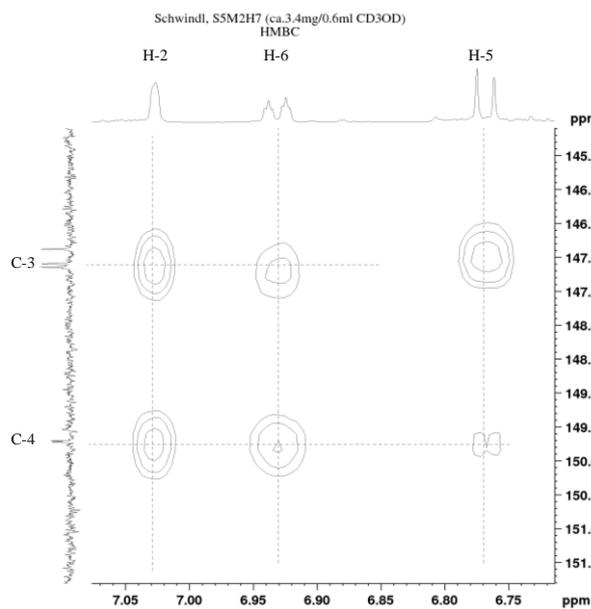
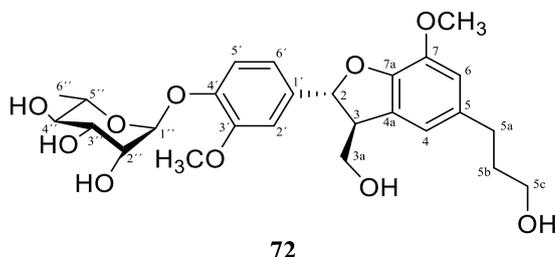


Abbildung 59 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von 71a/71b.

Kopplung zwischen H-5 und C-4 deutlich schwächer ausfällt (Abbildung 59). Da die Glucose an C-6' mit der Kaffeesäure verestert ist, kann sich die Ringstruktur der Glucose öffnen und eine Mutarotation eingehen. Dabei wird vor allem die α - und β -Konfiguration der Pyranose vor den Furanosen und der offenkettigen Form bevorzugt (Robyt 1998). Die Mutarotation erklärt auch warum die zu unterschiedlichen Retentionszeiten gesammelten Peaks S5M2H7 (t_{R} : 19,8 min) und S5M2H8 (t_{R} : 20,8 min) im NMR identische Signale zeigten.

3.2.1.8 Neolignane

3.2.1.8.1 Icariside E₄ (Dihydrodehydrodiconiferylalkohol-9'-O- α -L-rhamnosid, 72)



Fraktion: S2M10H4 (15,4 mg, 2.1.8.5.17, S.52)

Aussehen: braunes Pulver

UV λ_{\max} : 208 nm, 280 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -0,9$ (c 1,03 in MeOH)

CD (c $2,0 \times 10^{-3}$ M in MeOH) $\Delta\varepsilon$ (nm): -22,86 (208), 0,96 (223), -3,30 (241), -1,57, (275)

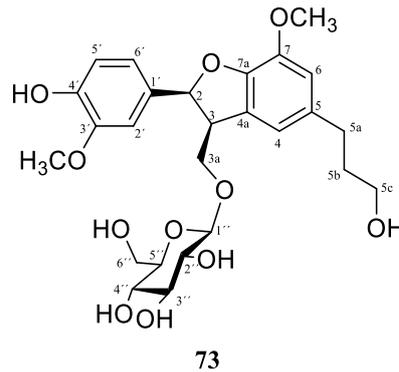
Negative ESI-HRMS: $[M+Cl]^-$ m/z 541,1859 (berechnet: C₂₆H₃₄ClO₁₀, 541,1846)

¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 5,54 (1H, d, $J = 5,9$ Hz, H-2), δ_{H} 3,45 (1H, brdd, $J = 11,8; 6,0$ Hz, H-3), δ_{H} 3,84 (1H, dd, $J = 5,1; 11,1$ Hz, H-3aa), δ_{H} 3,76 (1H, dd, $J = 7,5; 11,0$ Hz, H-3ab), δ_{H} 6,71 (1H, br s, H-4), δ_{H} 2,61 (2H, t, $J = 7,7$ Hz, H₂-5a), δ_{H} 1,81 (2H, tt, $J = 11,5; 6,5$ Hz, H₂-5b), δ_{H} 3,56 (2H, t, $J = 6,5$ Hz, H₂-5c), δ_{H} 6,72 (1H, br s, H-6), δ_{H} 7,02 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2'), δ_{H} 7,07 (1H, d, $J = 8,3$ Hz, H-5'), δ_{H} 6,90 (1H, br dd, $J = 8,3; 1,8$ Hz, H-6'), δ_{H} 3,85 (3H, s, 7-OCH₃), δ_{H} 3,79 (3H, s, 3'-OCH₃), δ_{H} 5,33 (1H, d, $J = 1,6$ Hz, H-1'), δ_{H} 4,05 (1H, dd, $J = 3,4; 1,7$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,87 (1H, dd, $J = 10,1; 3,8$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,44 (1H, dd, $J = 9,5; 9,5$ Hz, H-4'), δ_{H} 3,78 (1H, dd, $J = 9,9; 5,9$ Hz, H-5'), δ_{H} 1,21 (3H, d, $J = 5,9$ Hz, H-6')

¹³C-NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 88,5 (C-2), δ_{C} 55,6 (C-3), δ_{C} 65,1 (C-3a), δ_{C} 117,9 (C-4), δ_{C} 129,6 (C-4a), δ_{C} 137,1 (C-5), δ_{C} 32,9 (C-5a), δ_{C} 35,8 (C-5b), δ_{C} 62,2 (C-5c), δ_{C} 114,2 (C-6), δ_{C} 145,2 (C-7), δ_{C} 147,5 (C-7a), δ_{C} 138,8 (C-1'), δ_{C} 111,3 (C-2'), δ_{C} 152,1 (C-3'), δ_{C} 146,6 (C-4'), δ_{C} 119,6 (C-5'), δ_{C} 119,1 (C-6'), δ_{C} 56,8 (7-OCH₃), δ_{C} 56,4 (3'-OCH₃), δ_{C} 101,4 (C-1''), δ_{C} 72,0 (C-2''), δ_{C} 72,2 (C-3''), δ_{C} 73,8 (C-4''), δ_{C} 70,8 (C-5''), δ_{C} 17,9 (C-6'')

Bemerkungen: Die NMR sowie die CD Daten sind identisch mit Nakanishi et al. (2004). Nur der hier gemessene Drehwert unterscheidet sich stark von den von Miyase et al. (1988) und von Nakanishi et al. (2004, $[\alpha]_D = -61,3$ bzw. $-59,2$) publizierten Daten, was auf einen Messfehler in der hier vorliegenden Arbeit hindeutet.

3.2.1.8.2 (2*S*,3*S*)-Dihydrodehydrodiconiferylalkohol-3*a*-*O*- β -D-glucopyranosid (73)



Fraktion: S2M9H7H2H1 (0,5 mg, 2.1.8.5.16, S.52)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{\max} : 232 nm, 280 nm

CD (c $1,0 \times 10^{-3}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -1,67 (211), 0,02 (226), -0,45 (241), -0,06 (263), -0,27 (293)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 521,1988 (berechnet: $C_{26}H_{33}O_{11}$, 521,2028)

1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 5,59 (1H, d, $J = 6,2$ Hz, H-2), δ_H 3,63 (1H, m, H-3), δ_H 3,75 (1H, dd, $J = 8,0; 9,6$ Hz, H-3aa), δ_H 4,20 (1H, dd, $J = 5,5; 9,7$ Hz, H-3ab), δ_H 6,77 (1H, s, H-4), δ_H 2,61 (2H, t, $J = 7,7$ Hz, H₂-5a), δ_H 1,80 (2H, dt, $J = 6,6; 15,3$ Hz, H₂-5b), δ_H 3,56 (2H, t, $J = 6,4$ Hz, H₂-5c), δ_H 6,72 (1H, d, 1,0 H-6), δ_H 6,98 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2'), δ_H 6,75 (1H, d, $J = 8,0$ Hz, H-5'), δ_H 6,86 (1H, dd, $J = 1,9; 8,2$ Hz, H-6'), δ_H 3,85 (3H, s, 7-OCH₃), δ_H 3,81 (3H, s, 3'-OCH₃), δ_H 4,34 (1H, d, $J = 7,7$ Hz, H-1''), δ_H 3,22 (1H, dd, $J = 7,7; 9,2$ Hz, H-2''), δ_H 3,35* (1H, m, H-3''), δ_H 3,28 (1H, m, H-4''), δ_H 3,27 (1H, m, H-5''), δ_H 3,86 (3H, m, H-6a''), δ_H 3,67 (3H, m, H-6b'')

*nicht detektiert

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 89,0 (C-2), δ_{C} 53,2 (C-3), δ_{C} 72,3 (C-3a), δ_{C} 118,2 (C-4), δ_{C} 129,7 (C-4a), δ_{C} 137,0 (C-5), δ_{C} 32,9 (C-5a), δ_{C} 35,8 (C-5b), δ_{C} 62,2 (C-5c), δ_{C} 114,2 (C-6), δ_{C} 145,2 (C-7), δ_{C} 147,5 (C-7a), δ_{C} 134,6 (C-1'), δ_{C} 110,8 (C-2'), δ_{C} 149,0 (C-3'), δ_{C} 147,5 (C-4'), δ_{C} 116,1 (C-5'), δ_{C} 119,8 (C-6'), δ_{C} 56,8 (7-O $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), δ_{C} 56,4 (3'-O $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), δ_{C} 104,3 (C-1''), δ_{C} 75,2 (C-2''), δ_{C} 78,2 (C-3''), δ_{C} 71,7 (C-4''), δ_{C} 78,1 (C-5''), δ_{C} 62,8 (C-6'')

Bemerkungen: Die NMR, CD und UV Daten stimmen mit den bei Lee et al. (2014) publizierten

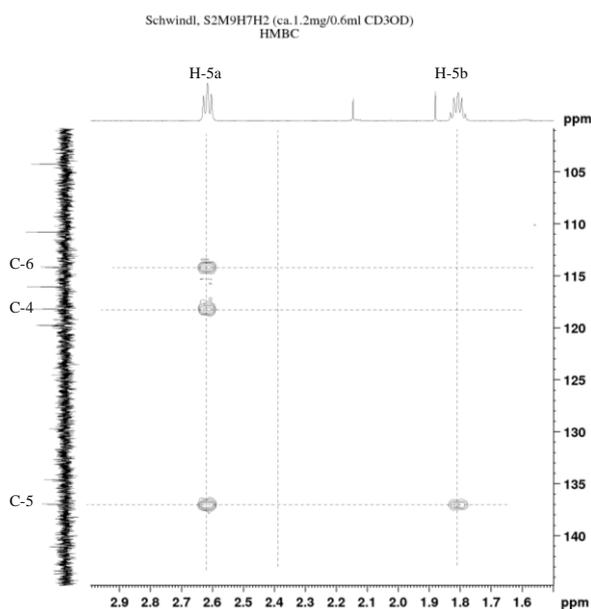
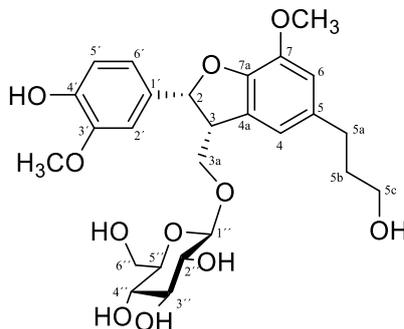


Abbildung 60 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von S2M9H7H2.

Daten überein. In der Literatur ist die Zuordnung von C-5a/H₂-5a und C-5b/H₂-5b miteinander vertauscht, da hier im HMBC Experiment eine $^3J_{\text{HC}}$ Kopplung zwischen H₂5a und C-6 bzw. C-4 sichtbar war, nicht jedoch für H₂5b (Abbildung 60). Da nach der Trennung der beiden Diastereomere **73** und **74** zu wenig Substanz für eine 2D NMR Spektroskopie vorhanden war, wurden die Kohlenstoff-Verschiebungen aus der „Mutterfraktion“ S2M9H7H2 ausgelesen. Vor der Auftrennung der beiden Diastereomere wurde die „Mutterfraktion“ mit S3F4M5H2 verunreinigt. Trotzdem konnten die beiden Diastereomere von anderen Substanzen gut genug abgetrennt werden, um mit den oben erwähnten spektroskopischen Methoden deren absolute Stereochemie zu beweisen.

3.2.1.8.3 (2*R*,3*R*)-Dihydrodehydrodiconiferylalkohol-3*a*-*O*- β -D-glucopyranosid (74)



74

Fraktion: S2M9H7H2H2 (1,4 mg, 2.1.8.5.16, S.52)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{max} : 234 nm, 285 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 29,8$ (c 0,17 in MeOH)

CD (c $1,0 \times 10^{-3}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 1,43 (210), -0,86 (224), 0,26 (242), -0,27 (259), 0,18 (292)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 521,2020 (berechnet: $C_{26}H_{33}O_{11}$, 521,2028)

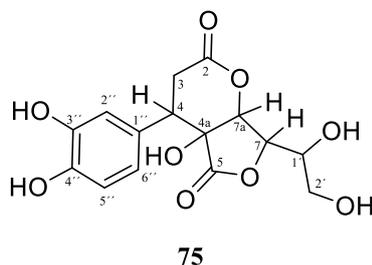
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 5,57 (1H, d, $J = 6,4$ Hz, H-2), δ_{H} 3,64 (1H, m, H-3), δ_{H} 3,85 (1H, m, H-3aa), δ_{H} 4,10 (1H, dd, $J = 8,0; 9,6$ Hz, H-3ab), δ_{H} 6,79 (1H, s, H-4), δ_{H} 2,62 (2H, t, $J = 7,7$ Hz, H₂-5a), δ_{H} 1,81 (2H, dt, $J = 6,7; 15,1$ Hz, H₂-5b), δ_{H} 3,56 (2H, t, $J = 6,5$ Hz, H₂-5c), δ_{H} 6,71 (1H, d, $J = 0,8$ Hz, H-6), δ_{H} 6,99 (1H, d, $J = 1,8$ Hz, H-2'), δ_{H} 6,74 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5'), δ_{H} 6,84 (1H, dd, $J = 1,9; 8,2$ Hz, H-6'), δ_{H} 3,85 (3H, s, 7-OCH₃), δ_{H} 3,82 (3H, s, 3'-OCH₃), δ_{H} 4,34 (1H, d, $J = 7,9$ Hz, H-1''), δ_{H} 3,22 (1H, dd, $J = 9,1; 7,9$ Hz, H-2''), δ_{H} 3,35 (1H, dd, $J = 8,7; 8,7$ Hz, H-3''), δ_{H} 3,28 (1H, m, H-4''), δ_{H} 3,27 (1H, m, H-5''), δ_{H} 3,86 (3H, m, H-6a''), δ_{H} 3,67 (3H, dd, $J = 11,9; 5,5$ Hz, H-6b'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 89,2 (C-2), δ_{C} 52,9 (C-3), δ_{C} 72,3 (C-3a), δ_{C} 118,2 (C-4), δ_{C} 129,7 (C-4a), δ_{C} 137,0 (C-5), δ_{C} 32,9 (C-5a), δ_{C} 35,8 (C-5b), δ_{C} 62,2 (C-5c), δ_{C} 114,2 (C-6), δ_{C} 145,2 (C-7), δ_{C} 147,5 (C-7a), δ_{C} 134,6 (C-1'), δ_{C} 110,8 (C-2'), δ_{C} 149,0 (C-3'), δ_{C} 147,5 (C-4'), δ_{C} 116,1 (C-5'), δ_{C} 119,8 (C-6'), δ_{C} 56,8 (7-OCH₃), δ_{C} 56,4 (3'-OCH₃), δ_{C} 104,3 (C-1''), δ_{C} 75,2 (C-2''), δ_{C} 78,2 (C-3''), δ_{C} 71,7 (C-4''), δ_{C} 78,1 (C-5''), δ_{C} 62,8 (C-6'')

Bemerkungen: Die NMR, CD und UV Daten sind konsistent mit denen von Baderschneider und Winterhalter (2001). In der Literatur wurden jedoch die Verschiebungen von C-4a (δ_C 129,7) mit C-5 (δ_C 137,0) falsch zugeordnet. Grund zu der Annahme gab das HMBC Experiment, in dem von beiden Methylengruppen H₂5a und H₂5b eine Kopplung zu C-5 nicht jedoch zu C-4 bzw. C-6 sichtbar war (Abbildung 60). Da nach der Trennung der beiden Diastereomere **73** und **74** zu wenig Substanz für eine 2D NMR Spektroskopie vorhanden war, wurden die Kohlenstoff-Verschiebungen aus der „Mutterfraktion“ S2M9H7H2 ausgelesen. Vor der Auftrennung der beiden Diastereomere wurde die „Mutterfraktion“ S2M9H7H2 mit S3F4M5H2 verunreinigt. Trotzdem konnten die beiden Diastereomere von anderen Substanzen gut genug abgetrennt werden, um mit den oben erwähnten spektroskopischen Methoden deren absolute Stereochemie zu beweisen.

3.2.1.9 Phenolische Ascorbigene

3.2.1.9.1 Jugladi lacton A (7-(1',2'-dihydroxyethyl)-tetrahydro-4a-hydroxy-4-(3'',4''-dihydroxyphenyl)-2H-furo[3,4-b]-pyran-2,5(3H)-dion, **75**)



Fraktion: S5M2H5 (1,6 mg, 2.1.8.5.25, S.59)

Aussehen: braunes Pulver

$[\alpha]_D^{25} = 14,7$ (c 0,20 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -1,38 (225)

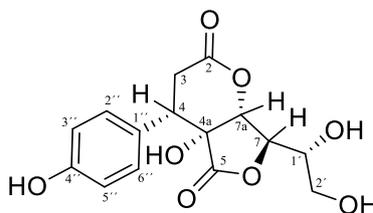
Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 339,0720 (berechnet: C₁₅H₁₅O₉, 339,0722)

¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 2,84 (1H, dd, $J = 8,7; 17,3$ Hz, H-3a), δ_H 3,15 (1H, dd, $J = 12,9; 17,3$ Hz, H-3b), δ_H 4,32 (1H, dd, $J = 8,6; 13,0$ Hz, H-4), δ_H 3,78 (1H, dd, $J = 2,3; 8,6$ Hz, H-7), δ_H 4,76 (1H, d, $J = 8,7$ Hz, H-7a), δ_H 3,41 (1H, dd, $J = 5,9; 13,7$ Hz, H-1'a), δ_H 3,51 (1H, dd, $J = 6,5; 11,0$ Hz, H-1'b), δ_H 3,67 (1H, dt, $J = 2,4; 6,7$ Hz, H-2'), δ_H 6,87 (1H, d, $J = 2,1$ Hz, H-2''), δ_H 6,71 (1H, d, $J = 8,5$ Hz, H-5''), δ_H 6,76 (1H, d, $J = 2,3; 8,2$ Hz, H-6'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 176,5 (C-2), δ_{C} 35,0 (C-3), δ_{C} 43,2 (C-4), δ_{C} 91,7 (C-4a), δ_{C} 173,7 (C-5), δ_{C} 81,6 (C-7), δ_{C} 71,2 (C-7a), δ_{C} 63,3 (C-1'), δ_{C} 70,3 (C-2'), δ_{C} 121,7 (C-1''), δ_{C} 116,9 (C-2''), δ_{C} 146,6 (C-3''), δ_{C} 146,7 (C-4''), δ_{C} 116,6 (C-5''), δ_{C} 121,7 (C-6'')

Bemerkungen: Da die NMR Daten sehr ähnlich zu Maysedilacton C (S5M4H5, **76**) sind, lag die Vermutung nahe, dass es sich bei dieser Substanz ebenfalls um ein Phenylidilacton handelt. Als einziger Unterschied zu Maysedilacton C ist das AA'BB'- durch ein ABX-Spinsystem (δ_{H} 6,87, d, $J_{2'',6''}=2,1$ Hz, H-2''; δ_{H} 6,71, d, $J_{5'',6''}=8,5$ Hz, H-5''; δ_{H} 6,76, dd, $J_{6'',2'',5''}=2,3, 8,2$ Hz, H-6'') ersetzt. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei der Substanz um das Pyrocatecholanalogen von Maysedilacton C handelt. Leider konnte aufgrund einer Verunreinigung und einer zu geringen Auswaage die absolute Stereochemie nicht bestimmt werden.

3.2.1.9.2 Maysedilacton C (**76**)



76

Fraktion: S5M4H5 (6,3 mg, 2.1.8.5.26, S.59)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{max} : 225 nm, 280 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -13,2$ (c 0,79 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 1,50 (204), -4,76 (219), 7,17 (233), -0,54 (275)

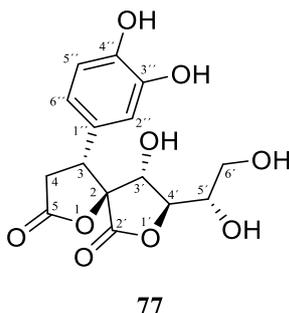
Negative ESI-HRMS: $[\text{M-H}]^-$ m/z 323,0777 (berechnet: $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_8$, 323,0772)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,85 (1H, dd, $J = 8,7; 17,4$ Hz, H-3a), δ_{H} 3,20 (1H, dd, $J = 12,9; 17,3$ Hz, H-3b), δ_{H} 4,38 (1H, dd, $J = 8,7; 13,0$ Hz, H-4), δ_{H} 3,71 (1H, dd, $J = 2,3; 8,6$ Hz, H-7), δ_{H} 4,76 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-7a), δ_{H} 3,39 (1H, dd, $J = 7,0; 11,0$ Hz, H-1'a), δ_{H} 3,50 (1H, dd, $J = 6,5; 11,0$ Hz, H-1'b), δ_{H} 3,66 (1H, dt, $J = 2,1; 6,7$ Hz, H-2'), δ_{H} 7,26 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-2''), δ_{H} 6,74 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-3''), δ_{H} 6,74 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-5''), δ_{H} 7,26 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-6'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 176,6 (C-2), δ_{C} 34,9 (C-3), δ_{C} 43,0 (C-4), δ_{C} 91,7 (C-4a), δ_{C} 173,7 (C-5), δ_{C} 81,5 (C-7), δ_{C} 71,1 (C-7a), δ_{C} 63,3 (C-1'), δ_{C} 70,2 (C-2'), δ_{C} 124,9 (C-1''), δ_{C} 131,3 (C-2''), δ_{C} 116,6 (C-3''), δ_{C} 158,8 (C-4''), δ_{C} 116,6 (C-5''), δ_{C} 131,3 (C-6'')

Bemerkungen: Die NMR und CD Daten sind konsistent mit Zheng et al. (2018).

3.2.1.9.3 Leudrin (77)



Fraktion: S5M2H4 (6,7 mg, 2.1.8.5.25, S.59)

Aussehen: beiges Pulver

UV λ_{max} : 229 nm, 285 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -15,7$ (c 0,84 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -17,65 (201), 1,26 (215), -1,19 (223), 2,68 (238)

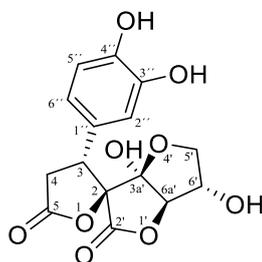
Negative ESI-HRMS: $[\text{M-H}]^{-}$ m/z 339,0717 (berechnet: $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_9$, 339,0722)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 4,32 (1H, dd, $J = 8,7$; 13,0 Hz, H-3), δ_{H} 2,84 (1H, dd, $J = 8,6$; 17,4 Hz, H-4a), δ_{H} 3,15 (1H, dd, $J = 13,0$; 17,4 Hz, H-4b), δ_{H} 4,76 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,78 (1H, dd, $J = 2,3$; 8,6 Hz, H-4'), δ_{H} 3,67 (1H, dt, $J = 2,2$; 6,7 Hz, H-5'), δ_{H} 3,41 (1H, dd, $J = 7,0$; 11,0 Hz, H-6a'), δ_{H} 3,51 (1H, dd, $J = 6,5$; 11,0 Hz, H-6b'), δ_{H} 6,87 (1H, d, $J = 2,1$ Hz, H-2''), δ_{H} 6,71 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5''), δ_{H} 6,76 (1H, dd, $J = 2,1$; 8,2 Hz, H-6'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 91,7 (C-2), δ_{C} 43,2 (C-3), δ_{C} 35,0 (C-4), δ_{C} 176,6 (C-5), δ_{C} 173,7 (C-2'), δ_{C} 71,2 (C-3'), δ_{C} 81,6 (C-4'), δ_{C} 70,3 (C-5'), δ_{C} 63,3 (C-6'), δ_{C} 125,6 (C-1''), δ_{C} 116,9 (C-2''), δ_{C} 146,6 (C-3''), δ_{C} 146,7 (C-4''), δ_{C} 116,5 (C-5''), δ_{C} 121,7 (C-6'')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind ähnlich zu denen von Perold et al. (1988) und Billing et al. (1991). Der Drehwert stimmt mit dem von Poss und Belter (1988) ermittelten Wert überein ($[\alpha]_{\text{D}} = -16,7$).

3.2.1.9.4 (2*S,3*R**,3*a*'*S**,6'*S**,6*a*'*R**)-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-3*a*',6'-dihydroxyhexahydro-2'*H*,5*H*-spiro[furan-2,3'-furo[3,2-*b*]furan]-2',5-dion (78)**



78

Fraktion: S5M4H1 (5,3 mg, 2.1.8.5.26, S.59)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{max} : 230 nm, 285 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -10,9$ (c 0,66 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 3,46 (213), 3,01 (238), 1,00 (284)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 337,0566 (berechnet: $C_{15}H_{13}O_9$, 337,0565)

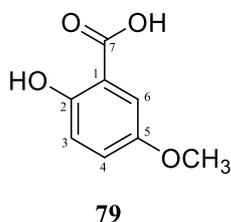
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 4,14 (1H, dd, $J = 8,5; 13,2$ Hz, H-3), δ_{H} 2,85 (1H, dd, $J = 8,5; 17,4$ Hz, H-4a), δ_{H} 3,13 (1H, dd, $J = 13,2; 17,3$ Hz, H-4b), δ_{H} 4,02 (1H, dd, $J = 3,5; 9,7$ Hz, H-5'a), δ_{H} 4,21 (1H, dd, $J = 6,0; 9,6$ Hz, H-5'b), δ_{H} 4,26 (1H, dd, $J = 3,6; 5,9$ Hz, H-6'), δ_{H} 3,93 (1H, br s, H-6a'), δ_{H} 6,85 (1H, s, H-2''), δ_{H} 6,74 (1H, s, H-5''), δ_{H} 6,74 (1H, s, H-6'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 91,0 (C-2), δ_{C} 46,4 (C-3), δ_{C} 34,5 (C-4), δ_{C} 175,8 (C-5), δ_{C} 173,0 (C-2'), δ_{C} 106,7 (C-3a'), δ_{C} 76,5 (C-5'a), δ_{C} 75,1 (C-6'), δ_{C} 89,5 (C-6a'), δ_{C} 124,7 (C-1''), δ_{C} 116,6 (C-2''), δ_{C} 146,7 (C-3''), δ_{C} 147,0 (C-4''), δ_{C} 116,5 (C-5''), δ_{C} 121,4 (C-6'')

Bemerkungen: Die $^{13}\text{C-NMR}$ Daten und der Drehwert sind konsistent mit den von Poss und Belter (1988) veröffentlichten Daten ($[\alpha]_{\text{D}} = -10,3$). In Zuge dieser Arbeit konnten zusätzlich noch die Protonenverschiebungen zugeordnet werden.

3.2.1.10 Sonstige

3.2.1.10.1 5-Methoxysalicylsäure (2-Hydroxy-5-methoxy-benzoesäure, 79)



Fraktion: S5M7H1 (2,6 mg, 2.1.8.5.28, S.61)

Aussehen: gelbes Pulver

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 169,0498 (berechnet: $C_8H_9O_4$, 169,0495)

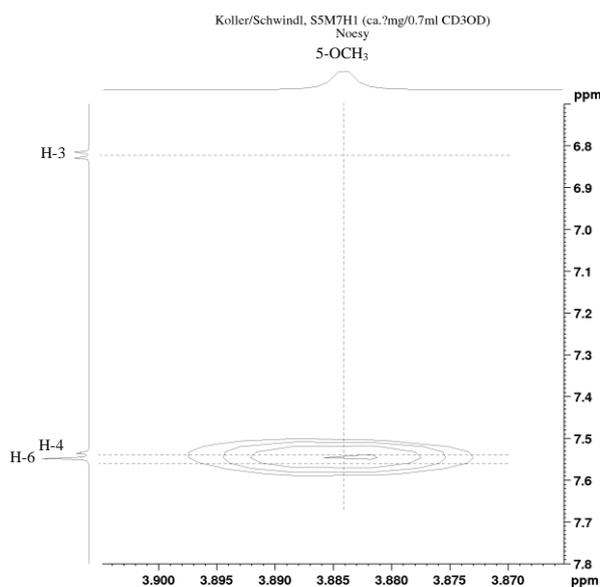


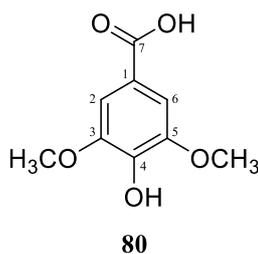
Abbildung 61 Ausschnitt aus dem NOESY Spektrum von 79.

¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 6,82 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-3), δ_H 7,54 (1H, dd, $J = 8,6; 1,8$ Hz, H-4), δ_H 7,55 (1H, br s, H-6), δ_H 3,88 (3H, s, 5-OCH₃)

¹³C-NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_C 123,4 (C-1), δ_C 152,6 (C-2), δ_C 115,8 (C-3), δ_C 125,2 (C-4), δ_C 148,6 (C-5), δ_C 113,8 (C-6), δ_C 170,2 (C-7), δ_C 56,4 (5-OCH₃)

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit den Daten von Zhang und Yu (2009). Die Methoxygruppe wurde aufgrund des vorhandenen NOESY Signals zwischen 5-OCH₃ und H-4 bzw. H-6 dem C-5 zugeordnet (Abbildung 61).

3.2.1.10.2 Syringasäure (3,5-Dimethoxy-4-hydrobenoesäure, 80)



Fraktion: S5M7H2 (1,9 mg, 2.1.8.5.28, S.61)

Aussehen: gelbes Pulver

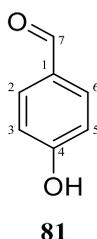
Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 199,0605 (berechnet: $C_9H_{11}O_5$, 199,0601)

1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 7,32 (1H, s, H-2), δ_H 7,32 (1H, s, H-6), δ_H 3,88 (3H, s, 3-OCH₃), δ_H 3,88 (3H, s, 5-OCH₃)

^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_C 122,2 (C-1), δ_C 108,3 (C-2), δ_C 148,8 (C-3), δ_C 141,7 (C-4), δ_C 148,8 (C-5), δ_C 108,3 (C-6), δ_C 170,2 (C-7), δ_C 56,8 (3-OCH₃), δ_C 56,8 (5-OCH₃)

Bemerkungen: Die 1H -NMR Daten sind identisch mit den von Chang et al. (2000) veröffentlichten Werten. In der hier vorliegenden Arbeit konnten noch über HSQC und HMBC Kopplungen die ^{13}C Signale zugeordnet werden.

3.2.1.10.3 4-Hydroxybenzaldehyd (81)



Fraktion: D1+2K7H1 (0,5 mg, 2.1.7.4.4, S.26)

Aussehen: schwarz-braunes Pulver

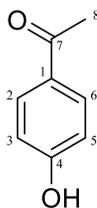
Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 121,0295 (berechnet: $C_7H_5O_2$, 121,0295)

1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 7,73 (1H, d, $J = 8,6$, H-2), δ_H 6,84 (1H, d, $J = 8,6$, H-3), δ_H 6,84 (1H, d, $J = 8,6$, H-5), δ_H 7,73 (1H, d, $J = 8,6$, H-6), δ_H 9,69 (1H, s, H-7)

^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 129,1 (C-1), δ_{C} 133,7 (C-2), δ_{C} 117,7 (C-3), δ_{C} 167,8 (C-4), δ_{C} 117,7 (C-5), δ_{C} 133,7 (C-6), δ_{C} 192,7 (C-7)

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit den Daten bei Kim et al. (2003).

3.2.1.10.4 4-Acetophenol (82)



82

Fraktion: D1+2K7H1 (0,5 mg, 2.1.7.4.4, S.26)

Aussehen: schwarz-braunes Pulver

Negative ESI-HRMS: $[\text{M}-\text{H}]^-$ m/z 135,0453 (berechnet: $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2$, 135,0452)

^1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 7,87 (1H, d, $J = 8,8$, H-2), δ_{H} 6,81 (1H, d, $J = 8,8$, H-3), δ_{H} 6,81 (1H, d, $J = 8,8$, H-5), δ_{H} 7,87 (1H, d, $J = 8,8$, H-6), δ_{H} 2,51 (3H, s, H-8)

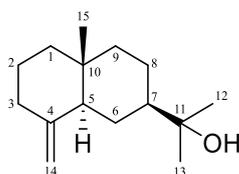
^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 129,9 (C-1), δ_{C} 132,2 (C-2), δ_{C} 116,5 (C-3), δ_{C} 164,9 (C-4), δ_{C} 116,5 (C-5), δ_{C} 132,2 (C-6), δ_{C} 199,5 (C-7), δ_{C} 26,3 (C-8)

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit den von Ding et al. (2000) veröffentlichten Werten.

3.2.2 Terpene

3.2.2.1 Sesquiterpene

3.2.2.1.1 (+)- β -Eudesmol (83)



83

Fraktion: D1+2K3H8 (4,6 mg, 2.1.7.4.2, S.24)

Aussehen: weißes Pulver

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 83,1 \text{ (c 0,58 in MeOH)}$$

CD (c $8,97 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -4,06 (198)

Positive APCI-MS: $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ m/z 240,2326 (berechnet: $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{NO}$, 240,2322)

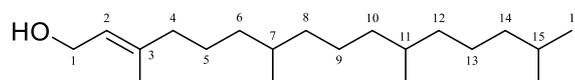
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,28 (1H, m, H-1a), δ_{H} 1,44 (1H, m, H-1b), δ_{H} 1,61 (2H, m, H₂-2), δ_{H} 2,01 (1H, m, H-3a), δ_{H} 2,30 (1H, m, H-3b), δ_{H} 1,77 (1H, br d, $J = 12,2$ Hz, H-5), δ_{H} 1,16 (1H, m, H-6a), δ_{H} 1,65 (1H, m, H-6b), δ_{H} 1,37 (1H, tt, $J = 12,1; 3,2$ Hz, H-7), δ_{H} 1,32 (1H, m, H-8a), δ_{H} 1,63 (1H, m, H-8b), δ_{H} 1,23 (1H, dt, $J = 12,9; 3,6$ Hz, H-9a), δ_{H} 1,52 (1H, dt, $J = 12,5; 3,0$ Hz, H-9b), δ_{H} 1,16 (3H, m, H₃-12), δ_{H} 1,16 (3H, m, H₃-13), δ_{H} 4,46 (1H, d, $J = 1,6$ Hz, H-14a), δ_{H} 4,69 (1H, d, $J = 1,6$ Hz, H-14b), δ_{H} 0,71 (3H, s, H₃-15)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 43,1 (C-1), δ_{C} 24,6 (C-2), δ_{C} 38,0 (C-3), δ_{C} 152,4 (C-4), δ_{C} 51,2 (C-5), δ_{C} 26,2 (C-6), δ_{C} 50,7 (C-7), δ_{C} 23,6 (C-8), δ_{C} 42,4 (C-9), δ_{C} 36,9 (C-10), δ_{C} 73,4 (C-11), δ_{C} 26,2 (C-12), δ_{C} 26,9 (C-13), δ_{C} 105,8 (C-14), δ_{C} 16,8 (C-15)

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Barton et al. (1987). Der positive Drehwert ist ähnlich zu dem von (+)- β -Eudesmol (Pascual Teresa et al. 1978, $[\alpha]_{\text{D}} = 61,2$) und deutet somit auf eine 5*S*,7*R*,10*R* Konfiguration hin.

3.2.2.2 Diterpene

3.2.2.2.1 Phytol (84)



84

Fraktion: D1+2K3H5 (0,5 mg, 2.1.7.4.2, S.24)

Aussehen: transparentes Öl

Positive APCI-MS: $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ m/z 314,3412 (berechnet: $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{NO}$, 314,3417)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 4,07 (2H, d, $J = 6,8$ Hz, H₂-1), δ_{H} 5,34 (1H, dt, $J = 6,8; 1,0$ Hz, H-2), δ_{H} 2,00 (2H, m, H₂-4), δ_{H} 1,40 (1H, m, H-5a), δ_{H} 1,46 (1H, m, H-5b), δ_{H} 1,10 (1H, m, H-6a), δ_{H} 1,29 (1H, m, H-6b), δ_{H} 1.40^a (1H, m, H-7), δ_{H} 1.08^b (1H, m, H-8a), δ_{H} 1.28^c (1H, m,

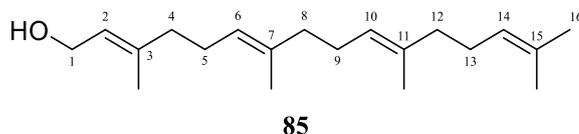
H-8b), δ_{H} 1.20-1.37 (2H, m, H₂-9), δ_{H} 1.08^b (1H, m, H-10a), δ_{H} 1.28^c (1H, m, H-10b), δ_{H} 1.40^a (1H, m, H-11), δ_{H} 1.08b (1H, m, H-12a), δ_{H} 1.28^c (1H, m, H-12b), δ_{H} 1.20-1.37 (2H, m, H₂-13), δ_{H} 1,16 (2H, m, H₂-14), δ_{H} 1,53 (1H, sept, $J = 6,7$ Hz, H-15), δ_{H} 0,88 (3H, d, $J = 6,4$ Hz, H₃-16), δ_{H} 1,65 (3H, s, 3-CH₃), δ_{H} 0.87^d (3H, d, $J = 3,9$ Hz, 7-CH₃), δ_{H} 0.86^d (3H, d, $J = 3,9$ Hz, 11-CH₃), δ_{H} 0,88 (3H, d, $J = 6,4$ Hz, 16-CH₃)

^{a-d}: austauschbar

¹³C-NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 59,4 (C-1), δ_{C} 124,8 (C-2), δ_{C} 139,7 (C-3), δ_{C} 40,9 (C-4), δ_{C} 26,3 (C-5), δ_{C} 37,7 (C-6), δ_{C} 33,8 (C-7), δ_{C} 38,5 (C-8), δ_{C} 25,5 (C-9), δ_{C} 38,5 (C-10), δ_{C} 33,9 (C-11), δ_{C} 38,4 (C-12), δ_{C} 25,9 (C-13), δ_{C} 40,5 (C-14), δ_{C} 29,2 (C-15), δ_{C} 23,1 (C-16), δ_{C} 16,1 (3-CH₃), δ_{C} 20,2 (7-CH₃), δ_{C} 20,2 (11-CH₃), δ_{C} 23,0 (16-CH₃)

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit den Daten von Melos et al. (2007) und Phatangare et al. (2017).

3.2.2.2 *All-trans*-Geranylgeraniol (85)



Fraktion: D1+2K3H10 (1,1 mg, 2.1.7.4.2, S.24)

Aussehen: gelbliches Öl

Positive ESI-HRMS: [M+H]⁺ m/z 291,2689 (berechnet: C₂₀H₃₅O, 291,2682)

¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 4,07 (2H, d, $J = 6,8$ Hz, H₂-1), δ_{H} 5,35 (1H, m, H-2), δ_{H} 2,03 (2H, m, H₂-4), δ_{H} 2,12 (2H, m, H₂-5), δ_{H} 5,13 (1H, m, H-6), δ_{H} 1,96 (2H, m, H₂-8), δ_{H} 2,08 (2H, m, H₂-9), δ_{H} 5,10 (1H, m, H-10), δ_{H} 1,98 (2H, m, H₂-12), δ_{H} 2,06 (2H, m, H₂-13), δ_{H} 5,09 (1H, m, H-14), δ_{H} 1,59 (3H, s, H₃-16), δ_{H} 1,66 (3H, s, 3-CH₃), δ_{H} 1,59 (3H, s, 7-CH₃), δ_{H} 1,60 (3H, s, 11-CH₃), δ_{H} 1,66 (3H, s, 16-CH₃)

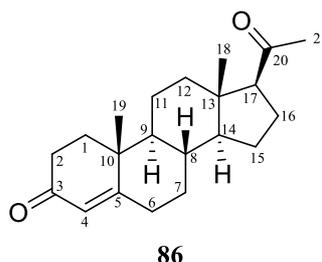
¹³C-NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 59,4 (C-1), δ_{C} 124,9 (C-2), δ_{C} 139,4 (C-3), δ_{C} 40,7 (C-4), δ_{C} 27,4 (C-5), δ_{C} 125,3 (C-6), δ_{C} 136,2 (C-7), δ_{C} 40,8 (C-8), δ_{C} 27,6 (C-9), δ_{C} 125,5^a (C-10), δ_{C} 135,8 (C-11), δ_{C} 40,9 (C-12), δ_{C} 27,8 (C-13), δ_{C} 125,5^a (C-14), δ_{C} 132,1 (C-15), δ_{C} 17,7 (C-16), δ_{C} 16,3 (3-CH₃), δ_{C} 16,1^b (7-CH₃), δ_{C} 16,1^b (11-CH₃), δ_{C} 25,9 (16-CH₃)

^{a-b}: austauschbar

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit denen bei Coates et al. (1978) und Tanaka et al. (1985).

3.2.2.3 Triterpene

3.2.2.3.1 Progesteron (86)



Faktionen: D1+2K7H12 (4,8 mg, 2.1.7.4.4, S.26), D1+2K7H13 (3,9 mg, 2.1.7.4.4, S.26), D1+2K8H1 (0,4 mg, 2.1.7.4.5, S.27), D1+2K9H3 (2,4 mg, 2.1.7.4.6, S.28)

Aussehen: weißlich beiges Pulver

UV λ_{\max} : 240 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = 154,1$ (c 0,60 in MeOH)

CD (c $2,5 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 90,89 (218), 37,99 (285), -11,69 (324)

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 315,2324 (berechnet: $C_{21}H_{31}O_2$, 315,2319)

¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,71 (1H, m, H-1a), δ_{H} 2,09 (1H, m, H-1b), δ_{H} 2,30 (1H, m, H-2a), δ_{H} 2,47 (1H, m, H-2b), δ_{H} 5,71 (1H, br s, H-4), δ_{H} 2,28 (1H, m, H-6a), δ_{H} 2,50 (1H, m, H-6b), δ_{H} 1,07 (1H, m, H-7a), δ_{H} 1,90 (1H, m, H-7b), δ_{H} 1,64 (1H, m, H-8), δ_{H} 1,02 (1H, m, H-9), δ_{H} 1,51 (1H, m, H-11a), δ_{H} 1,66 (1H, m, H-11b), δ_{H} 1,50 (1H, m, H-12a), δ_{H} 2,08 (1H, m, H-12b), δ_{H} 1,23 (1H, m, H-14), δ_{H} 1,28 (1H, m, H-15a), δ_{H} 1,73 (1H, m, H-15b), δ_{H} 1,67 (1H, m, H-16a), δ_{H} 2,14 (1H, m, H-16b), δ_{H} 2,64 (1H, dd, $J = 9,1; 9,1$ Hz, H-17), δ_{H} 0,67 (3H, s, 18-CH₃), δ_{H} 1,23 (3H, s, 19-CH₃), δ_{H} 2,11 (3H, s, 21-CH₃)

¹³C-NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 36,8 (C-1), δ_{C} 33,9 (C-2), δ_{C} 202,3 (C-3), δ_{C} 124,2 (C-4), δ_{C} 175,0 (C-5), δ_{C} 34,7 (C-6), δ_{C} 33,2 (C-7), δ_{C} 36,8 (C-8), δ_{C} 55,2 (C-9), δ_{C} 40,0 (C-10), δ_{C} 22,1 (C-11), δ_{C} 39,7 (C-12), δ_{C} 45,1 (C-13), δ_{C} 57,2 (C-14), δ_{C} 25,3 (C-15), δ_{C} 23,8 (C-16), δ_{C} 64,5 (C-17), δ_{C} 13,7 (18-CH₃), δ_{C} 17,7 (19-CH₃), δ_{C} 212,1 (C-20), δ_{C} 31,6 (21-CH₃)

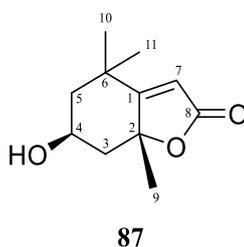
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} 1,71 (1H, m, H-1a), δ_{H} 2,03 (1H, m, H-1b), δ_{H} 2.35-2.44 (2H, m, H₂-2), δ_{H} 5,73 (1H, br s, H-4), δ_{H} 2,28 (1H, ddd, $J = 14,7; 4,3; 2,5$ Hz, H-6a), δ_{H} 2.35-2.41 (1H, m, H-6b), δ_{H} 1,06 (1H, dd, $J = 12,3; 4,2$ Hz, H-7a), δ_{H} 1,86 (1H, dquint, $J = 12,6; 2,6$ Hz, H-7b), δ_{H} 1,56 (1H, dddd, $J = 11,1; 11,1; 11,1; 3,5$ Hz, H-8), δ_{H} 0,98 (1H, m, H-9), δ_{H} 1,45 (1H, m, H-11a), δ_{H} 1,63 (1H, m, H-11b), δ_{H} 1,44 (1H, m, H-12a), δ_{H} 2,07 (1H, dd, $J = 8,6; 2,9$ Hz, H-12b), δ_{H} 1,17 (1H, m, H-14), δ_{H} 1,26 (1H, m, H-15a), δ_{H} 1,71 (1H, m, H-15b), δ_{H} 1,67 (1H, m, H-16a), δ_{H} 2,19 (1H, m, H-16b), δ_{H} 2,53 (1H, t, $J = 9,0$ Hz, H-17), δ_{H} 0,67 (3H, s, 18-CH₃), δ_{H} 1,19 (3H, s, 19-CH₃), δ_{H} 2,12 (3H, s, 21-CH₃)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{C} 35,8 (C-1), δ_{C} 34,0 (C-2), δ_{C} 199,5 (C-3), δ_{C} 124,0 (C-4), δ_{C} 170,4 (C-5), δ_{C} 32,8 (C-6), δ_{C} 31,9 (C-7), δ_{C} 35,6 (C-8), δ_{C} 53,7 (C-9), δ_{C} 38,6 (C-10), δ_{C} 21,0 (C-11), δ_{C} 38,7 (C-12), δ_{C} 44,0 (C-13), δ_{C} 56,1 (C-14), δ_{C} 24,4 (C-15), δ_{C} 22,9 (C-16), δ_{C} 63,5 (C-17), δ_{C} 13,4 (18-CH₃), δ_{C} 17,4 (19-CH₃), δ_{C} 209,3 (C-20), δ_{C} 31,5 (21-CH₃)

Bemerkungen: Der Drehwert und die in MeOD aufgenommenen NMR Daten sind konsistent mit den von Pauli et al. publizierten Daten (2010, [α]_D = 180). In der Literatur sind allerdings die Kohlenstoffverschiebungen von C-1 (δ_{C} 35,8) mit C-16 (δ_{C} 22,9), C-2 (δ_{C} 34,0) mit C-6 (δ_{C} 32,8) falsch zugeordnet. Hinweis darauf ergab sich aus den identischen Protonenverschiebungen (in der Literatur und den hier gemessenen) sowie aus den Zuordnungen im HSQC und HMBC Experiment. Noch zu erwähnen ist die leichte Diskrepanz der Verschiebungen der beiden Carbonylkohlenstoffe C-3 (δ_{C} 199,5 statt δ_{C} 196,9) und C-20 (δ_{C} 209,3 statt δ_{C} 202,3). Des Weiteren wurde von Pauli et al. (2010) ein falsches UV Maximum ermittelt. Dieses liegt nicht wie von Pauli beschrieben bei 207 nm, sondern bei 240 nm. Das in der hier vorliegenden Arbeit ermittelte UV-Maximum wurde ebenfalls auf dem Spezifikations-Datenblatt für Progesteron von Sigma-Aldrich angegeben. Wegen der besseren Löslichkeit in CDCl₃ wurden zusätzlich noch NMR Daten in diesem Lösungsmittel erhoben.

3.2.2.4 Apocarotinoide

3.2.2.4.1 (-)-Loliolid (87)



Fraktion: D1+2K10H3 (6,6 mg, 2.1.7.4.7, S.29)

Aussehen: transparentes Öl

UV λ_{\max} : 260 nm, 335 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -49,6$ (c 0,78 in MeOH)

CD (c $2,5 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -8,35 (220), -2,09 (253)

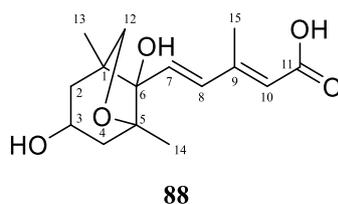
Positive ESI-HRMS: $[M+Na]^+$ m/z 219,0991 (berechnet: $C_{11}H_{16}NaO_3$, 219,0992)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,74 (1H, dd, $J = 13,3; 4,0$ Hz, H-3a), δ_{H} 2,41 (1H, ddd, $J = 13,7; 2,5; 2,5$ Hz, H-3b), δ_{H} 4,20 (1H, quint, $J = 3;5$ Hz, H-4), δ_{H} 1,52 (1H, dd, $J = 14,4; 3,7$ Hz, H-5a), δ_{H} 1,98 (1H, ddd, $J = 14,4; 2,6; 2,6$ Hz, H-5b), δ_{H} 5,74 (1H, s, H-7), δ_{H} 1,75 (3H, s, H₃-9), δ_{H} 1,46 (3H, s, H₃-10), δ_{H} 1,26 (3H, s, H₃-11)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 185,7 (C-1), δ_{C} 89,0 (C-2), δ_{C} 46,4 (C-3), δ_{C} 67,2 (C-4), δ_{C} 48,0 (C-5), δ_{C} 37,2 (C-6), δ_{C} 113,3 (C-7), δ_{C} 174,5 (C-8), δ_{C} 27,0 (C-9), δ_{C} 27,4 (C-10), δ_{C} 31,0 (C-11)

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Kimura und Maki (2002). Der stark negative Cotton-Effect um die 220 nm im CD-Spektrum belegt die 2*R*,4*S* Konfiguration (Chin et al. 2008). Der Drehwert ist etwas weniger negativ als von Hodges und Porte (1964) sowie Chin et al. (2008) ermittelt ($[\alpha]_{\text{D}} = -92$ bzw. -122,2). Dies ist vermutlich auf eine Verunreinigung mit ~ 36 % (4*R*/*S*)-4,8-Dihydroxy- α -tetralon (**9a/9b**) zurückzuführen.

3.2.2.4.2 Dihydrophaseinsäure (88)



Fraktion: S3F3M5H5H2 (1,5 mg, 2.1.8.5.20, S.55)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{\max} : 255 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -23,0$ (c 0,19 in MeOH)

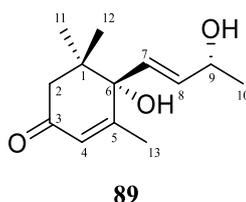
Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 281,1401 (berechnet: $C_{15}H_{21}O_5$, 281,1394)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,66 (1H, ddd, $J = 13,3; 11,0; 2,1$ Hz, H-2_{ax}), δ_{H} 1,82 (1H, ddd, $J = 13,5; 6,9; 1,3$ Hz, H-2_{eq}), δ_{H} 4,08 (1H, tt, $J = 10,7; 7,1$ Hz, H-3), δ_{H} 1,74 (1H, dd, $J = 13,1; 10,3$ Hz, H-4_{ax}), δ_{H} 2,00 (1H, ddd, $J = 13,7; 6,9; 1,4$ Hz, H-4_{eq}), δ_{H} 6,21 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, H-7), δ_{H} 7,68 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, H-8), δ_{H} 5,84 (1H, br s, H-10), δ_{H} 3,67 (1H, d, $J = 7,2$ Hz, H-12a), δ_{H} 3,79 (1H, dd, $J = 7,2; 2,1$ Hz, H-12b), δ_{H} 0,91 (3H, s, 13- CH_3), δ_{H} 1,14 (3H, s, 14- CH_3), δ_{H} 1,94 (3H, d, $J = 1,1$ Hz, 15- CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 49,1 (C-1), δ_{C} 44,6 (C-2), δ_{C} 66,2 (C-3), δ_{C} 46 (C-4), δ_{C} 87,8 (C-5), δ_{C} 83,2 (C-6), δ_{C} 129,2 (C-7), δ_{C} 133,2 (C-8), δ_{C} 140,2 (C-9), δ_{C} 128,7 (C-10), δ_{C} 175,9 (C-11), δ_{C} 77,3 (C-12), δ_{C} 16,4 (13- CH_3), δ_{C} 19,7 (14- CH_3), δ_{C} 20,4 (15- CH_3)

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Le Cai et al. (2012) und Zhang et al. (2010). Die einzige Diskrepanz liegt in den Verschiebungen der C5-Kette C-7: δ_{C} 129,2 statt δ_{C} 135,1; C-8: δ_{C} 133,2 statt δ_{C} 132,2; C-9: δ_{C} 140,2 statt δ_{C} 151,0; C-10: δ_{C} 128,7 statt δ_{C} 120,3; C-11 δ_{C} 175,9 statt δ_{C} 170,6 bzw. H-7: δ_{H} 6,21 (1H, d, $J = 16,0$ Hz) statt δ_{H} 6,50 (1H, d, $J = 15,8$ Hz); H-8: δ_{H} 7,68 (1H, d, $J = 16,0$ Hz) statt δ_{H} 7,96 (1H, d, $J = 15,8$ Hz); H10: δ_{H} 5,84 (1H, br s) statt δ_{H} 5,77 (1H, br s). Um die genaue Ursache für diesen Shift zu erklären sind noch weitere Analysen notwendig.

3.2.2.4.3 (6*S*,9*S*)-Vomifoliol (89)



Fraktion: D1+2K11H2 (0,6 mg, 2.1.7.4.8, S.29)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{\max} : 230 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 95,4$ (c 0,12 in MeOH)

CD (c $2,5 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): 6,25 (243)

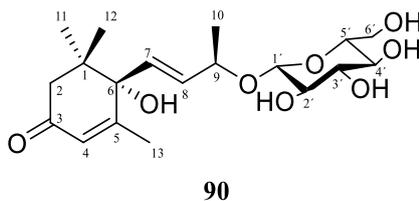
Negative ESI-HRMS $[M+\text{COOH}]^-$ m/z 269,1398 (berechnet: $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_5$, 269,1394)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,15 (1H, d, $J = 16,7$ Hz, H-2a), δ_{H} 2,47 (1H, d, $J = 16,9$ Hz, H-2b), δ_{H} 5,87 (1H, m, H-4), δ_{H} 5,76 (1H, d, $J = 15,8$ Hz, H-7), δ_{H} 5,80 (1H, dd, $J = 15,7; 4,9$ Hz, H-8), δ_{H} 4,31 (1H, dq, $J = 6,4; 4,9$ Hz, H-9), δ_{H} 1,23 (1H, d, $J = 6,5$ Hz, H-10), δ_{H} 1,01 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 1,03 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,90 (3H, d, $J = 1,1$ Hz, H₃-13)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 2,24 (1H, dd, $J = 17,0; 1,0$ Hz, H-2a), δ_{H} 2,45 (1H, d, $J = 17,1$ Hz, H-2b), δ_{H} 5,91 (1H, t, $J = 1,3$ Hz, H-4), δ_{H} 5,78 (1H, d, $J = 15,7$ Hz, H-7), δ_{H} 5,87 (1H, dd, $J = 15,6; 4,9$ Hz, H-8), δ_{H} 4,41 (1H, m, H-9), δ_{H} 1,30 (1H, d, $J = 6,4$ Hz, H-10), δ_{H} 1,01 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 1,08 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,89 (3H, d, $J = 1,4$ Hz, H₃-13)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 42,4 (C-1), δ_{C} 50,7 (C-2), δ_{C} 201,2 (C-3), δ_{C} 127,1 (C-4), δ_{C} 167,4 (C-5), δ_{C} 80,0 (C-6), δ_{C} 130,0 (C-7), δ_{C} 136,9 (C-8), δ_{C} 68,6 (C-9), δ_{C} 23,8 (C-10), δ_{C} 24,5 (C-11), δ_{C} 23,5 (C-12), δ_{C} 19,5 (C-13)

Bemerkungen: Die NMR Daten gaben Hinweis darauf, dass es sich bei der Verbindung um ein Vomifoliol Derivat handeln sollte. Aufgrund des positiven Cotton-Effekts bei 243 nm waren die beiden Diastereomere (6*S*,9*R*)- und (6*S*,9*S*)-Vomifoliol in Betracht zu ziehen (Yamano und Ito 2005). Der Drehwert ist wenig aussagekräftig, da er sich bei den Diastereomeren nur wenig unterscheidet (Yamano und Ito 2005, (6*S*,9*R*)-Vomifoliol: $[\alpha]_{\text{D}} = 214,1$; (6*S*,9*S*)-Vomifoliol: $[\alpha]_{\text{D}} = 197,5$). Allerdings ergab der direkte Vergleich der NMR Daten (gemessen in CDCl_3) eine höhere Übereinstimmung mit den Verschiebungen von (6*S*,9*S*)-Vomifoliol.

3.2.2.4.4 (6*S*,9*R*)-Roseosid (90)

Fraktion: S1M4H2H1 (0,6 mg, 2.1.8.5.3, S.44)

Aussehen: beiges Pulver

UV λ_{\max} : 229 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = 81,0$ (c 0,08 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\varepsilon$ (nm): -8,98 (196), 8,83 (243)

Positive ESI-HRMS $[M+H]^+$ m/z 387,2014 (berechnet: $C_{19}H_{31}O_8$, 387,2013)

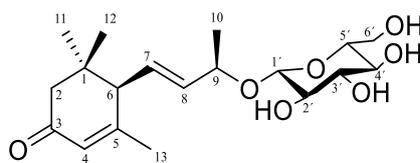
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,51 (1H, d, $J = 17,0$ Hz H-2_{ax}), δ_{H} 2,14 (1H, d, $J = 17,2$ Hz, H-2_{eq}), δ_{H} 5,86 (1H, quintet-like, $J = 1,4$ Hz, H-4_{ax}), δ_{H} 5,85* (1H, H-7), δ_{H} 5,85* (1H, H-8), 4,41 (1H, m, H-9), δ_{H} 1,28 (1H, d, $J = 6,1$ Hz, H₃-10), δ_{H} 1,03 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 1,02 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,91 (3H, d, $J = 1,1$ Hz H₃-13), δ_{H} 4,33 (1H, d, $J = 7,6$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,16 (1H, dd, $J = 7,9$; 9,1 Hz, H-2'), δ_{H} 3,32 (1H, m, H-3'), δ_{H} 3,24 (1H, dd, $J = 9,3$; 9,3 Hz H-4'), δ_{H} 3,22 (1H, m, H-5'), δ_{H} 3,61 (1H, dd, $J = 5,5$; 11,7 Hz, H-6a'), δ_{H} 3,84 (1H, dd, $J = 2,0$; 11,8 Hz, H-6b')

*überlagert

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 42,4 (C-1), δ_{C} 50,7 (C-2), δ_{C} 201,2 (C-3), δ_{C} 127,2 (C-4), δ_{C} 167,4 (C-5), δ_{C} 80,1 (C-6), δ_{C} 131,5 (C-7), δ_{C} 135,3 (C-8), δ_{C} 77,3 (C-9), δ_{C} 21,2 (C-10), δ_{C} 23,4 (C-11), δ_{C} 24,7 (C-12), δ_{C} 19,5 (C-13), δ_{C} 102,8 (C-1'), δ_{C} 75,3 (C-2'), δ_{C} 78,1 (C-3'), δ_{C} 71,7 (C-4'), δ_{C} 78,1 (C-5'), δ_{C} 62,8 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR-, CD- und Polarimetrie Daten sind konsistent mit Yamano und Ito (2005, $[\alpha]_{\text{D}} = 109,4$).

3.2.2.4.5 (6*R*,9*R*)-3-oxo- α -ionol 9-*O*- β -D-glucopyranosid (91)



91

Fraktionen: S1M8H1 (4,6 mg, 2.1.8.5.4, S.44), S2M7H3H1 (3,1 mg, 2.1.8.5.6, S.46)

Aussehen: beiges Pulver

UV λ_{\max} : 235 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = 123,2$ (c 0,54 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\varepsilon$ (nm): -3,29 (204), 15,31 (244)

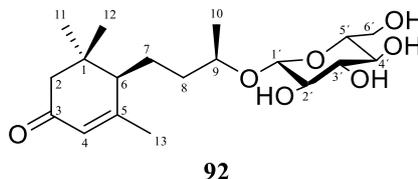
Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 371,2068 (berechnet: $C_{19}H_{31}O_7$, 371,2064)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,42 (1H, d, $J = 16,8$ Hz, H-2_{ax}), δ_{H} 2,04 (1H, d, $J = 16,6$ Hz, H-2_{eq}), δ_{H} 5,87 (1H, ddd, $J = 9,2; 14,2$ Hz, H-4), δ_{H} 2,67 (1H, d, $J = 9,2$ Hz, H-6), δ_{H} 5,64 (1H, dd, $J = 9,0; 15,8$ Hz, H-7), δ_{H} 5,77 (1H, dd, $J = 6,4; 15,4$ Hz, H-8), 4,39 (1H, dq, $J = 0,7; 6,4$ Hz, H-9), δ_{H} 1,28 (3H, d, $J = 6,3$ Hz, H₃-10), δ_{H} 1,00 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 1,02 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,93 (3H, d, $J = 1,0$ Hz H₃-13), δ_{H} 4,34 (1H, d, $J = 7,9$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,16 (1H, dd, $J = 8,0; 8,8$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,33 (1H, dd, $J = 8,9; 8,9$ Hz H-3'), δ_{H} 3,29 (1H, dd, $J = 8,9; 8,9$ Hz H-4'), δ_{H} 3,20 (1H, ddd, $J = 2,4; 5,5; 9,4$ Hz H-5'), δ_{H} 3,65 (1H, dd, $J = 5,4; 11,8$ Hz, H-6a'), δ_{H} 3,81 (1H, dd, $J = 2,3; 11,9$ Hz H-6b')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 37,1 (C-1), δ_{C} 48,3 (C-2), δ_{C} 202,0 (C-3), δ_{C} 126,1 (C-4), δ_{C} 165,9 (C-5), δ_{C} 56,8 (C-6), δ_{C} 128,8 (C-7), δ_{C} 138,2 (C-8), δ_{C} 77,0 (C-9), δ_{C} 21,0 (C-10), δ_{C} 27,6 (C-11), δ_{C} 28,0 (C-12), δ_{C} 23,8 (C-13), δ_{C} 102,5 (C-1'), δ_{C} 75,3 (C-2'), δ_{C} 78,1 (C-3'), δ_{C} 71,5 (C-4'), δ_{C} 78,0 (C-5'), δ_{C} 62,7 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit den bei Pabst et al. (1992) und Wu et al. (2003) publizierten Werten. Der positive Cotton-Effekt bei 244 nm stimmt ebenfalls mit den CD Daten von Pabst et al. (1992) überein und deutet somit auf eine (6*R*,9*S*) Konfiguration hin. Zusätzlich ist der Drehwert analog zu Wu et al. (2003, $[\alpha]_{\text{D}} = 120,0$).

3.2.2.4.6 Byzantionosid B ((6*R*,9*R*)-9-Hydroxymegastigman-4-en-3-one 9-*O*- β -D-glucopyranoside, **92**)



Fraktion: S2M7H3H3 (8,2 mg, 2.1.8.5.6, S.46)

Aussehen: weißes Pulver

Negative ESI-HRMS: $[M+Cl]^-$ m/z 407,1840 (berechnet: $C_{19}H_{32}ClO_7$, 407,1842)

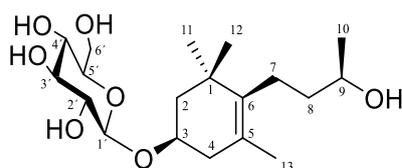
1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 2,45 (1H, d, $J = 17,3$ Hz, H-2_{ax}), δ_H 1,97 (1H, m, H-2_{eq}), δ_H 5,79 (1H, s, H-4), δ_H 1,98* (1H, m, H-6), δ_H 1,96* (1H, m, H-7a), δ_H 1,50* (1H, m, H-7b), δ_H 1,60* (1H, m, H-8a), δ_H 1,66* (1H, m, H-8b), δ_H 3,87* (1H, m, H-9), δ_H 1,18* (3H, d, $J = 6,4$ Hz, H₃-10), δ_H 1,00 (3H, s, H₃-11), δ_H 1,08 (3H, s, H₃-12), δ_H 2,04 (3H, d, $J = 1,3$ Hz, H₃-13), δ_H 4,32 (1H, d, $J = 7,9$ Hz, H-1'), δ_H 3,13 (1H, dd, $J = 7,8; 9,2$ Hz, H-2'), δ_H 3,34 (1H, m, H-3'), δ_H 3,29* (1H, m, H-4'), δ_H 3,24* (1H, m, H-5'), δ_H 3,85* (1H, m, H-6a'), δ_H 3,64* (1H, dd, $J = 5,4; 11,6$ Hz, H-6b')

*überlagert

^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_C 37,3 (C-1), δ_C 48,1 (C-2), δ_C 202,4 (C-3), δ_C 125,4 (C-4), δ_C 170,1 (C-5), δ_C 52,4 (C-6), δ_C 26,8 (C-7), δ_C 37,8 (C-8), δ_C 75,5 (C-9), δ_C 19,9 (C-10), δ_C 29,1 (C-11), δ_C 27,5 (C-12), δ_C 25,0 (C-13), δ_C 102,1 (C-1'), δ_C 75,2 (C-2'), δ_C 78,2 (C-3'), δ_C 71,8 (C-4'), δ_C 77,9 (C-5'), δ_C 62,9 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Matsunami et al. (2010). Da **92** nur die Minor Komponente in der Mischung darstellt (~ 25 % nach NMR, zusammen mit 75 % Linarionosid B (**94**)), konnten der Drehwert und das CD-Spektrum nicht sinnvoll bestimmt werden. Die 1H und ^{13}C -Verschiebungen bzw. die Kopplungskonstanten der Protonen des Zuckers entsprechen allerdings denen einer β -Glucose, womit für **92** und **94** die gleiche Stereochemie angenommen werden kann.

3.2.2.4.7 Linarionosid A (93)



93

Fraktionen: S2M7H3H2 (1,4 mg, 2.1.8.5.6, S.46), S2M7H4H2 (1,3 mg, 2.1.8.5.7, S.46)

Aussehen: weißes Pulver

$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -39,6$ (c 0,18 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -6,84 (196), 0,77 (213)

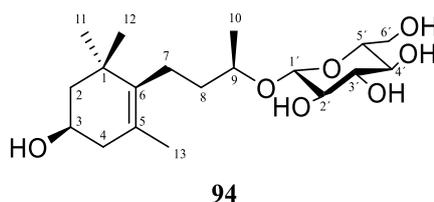
Negative ESI-HRMS $[M+Cl]^{-}$ m/z 409,1996 (berechnet: $C_{19}H_{34}ClO_7$, 409,1999)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,48 (1H, dd, $J = 12,0; 12,0$ Hz, H-2_{ax}), δ_{H} 1,82 (1H, ddd, $J = 2,2; 3,4; 12,2$ Hz, H-2_{eq}), δ_{H} 4,05 (1H, dddd, $J = 12,3; 9,5; 5,9; 3,5$ Hz, H-3), δ_{H} 2,01 (1H, dd, $J = 9,8; 16,2$ Hz, H-4_{ax}), δ_{H} 2,33 (1H, dd, $J = 4,2; 16,5$ Hz, H-4_{eq}), δ_{H} 1,93 (1H, m, H-7a), δ_{H} 2,20 (1H, m, H-7b), δ_{H} 1,48 (2H, m, H-8), δ_{H} 3,69 (1H, dt, $J = 6,0; 12,3$ Hz, H-9), δ_{H} 1,16 (3H, d, $J = 6,2$ Hz, H₃-10), δ_{H} 1,04 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 1,05 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,64 (3H, s, H₃-13), δ_{H} 4,41 (1H, d, $J = 7,7$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,14 (1H, dd, $J = 7,8; 9,1$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,35 (1H, dd, $J = 8,9; 8,9$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,29 (1H, dd, $J = 8,3; 8,3$ Hz, H-4'), δ_{H} 3,26 (1H, m, H-5'), δ_{H} 3,66 (1H, dd, $J = 5,4; 11,9$ Hz, H-6a'), δ_{H} 3,85 (1H, dd, $J = 2,1; 11,9$ Hz, H-6b')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 38,8 (C-1), δ_{C} 47,5 (C-2), δ_{C} 73,2 (C-3), δ_{C} 39,8 (C-4), δ_{C} 125,1 (C-5), δ_{C} 138,5 (C-6), δ_{C} 25,5 (C-7), δ_{C} 40,7 (C-8), δ_{C} 69,2 (C-9), δ_{C} 23,3 (C-10), δ_{C} 28,8 (C-11), δ_{C} 30,3 (C-12), δ_{C} 20,0 (C-13), δ_{C} 102,3 (C-1'), δ_{C} 75,2 (C-2'), δ_{C} 78,1 (C-3'), δ_{C} 71,7 (C-4'), δ_{C} 77,9 (C-5'), δ_{C} 62,7 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten und der Drehwert sind konsistent mit Otsuka (1994, $[\alpha]_{\text{D}} = -44,7$).

3.2.2.4.8 Linarionosid B (94)



Fraktionen: S2M7H3H3 (8,2 mg, 2.1.8.5.6, S.46), S2M7H4H3 (7,4 mg, 2.1.8.5.7, S.46)

Aussehen: weißes Pulver

$$[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -53,9 \text{ (c 0,93 in MeOH)}$$

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -8,43 (198), 0,81 (219)

Negative ESI-HRMS: $[M+Cl]^{-}$ m/z 409,1998 (berechnet: $C_{19}H_{34}ClO_7$, 409,1999)

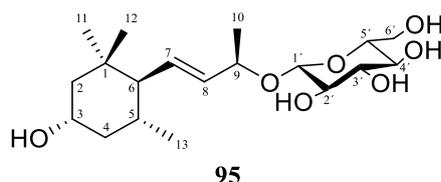
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,36 (1H, dd, $J = 12,1; 12,1$ Hz, H-2_{ax}), δ_{H} 1,66 (1H, ddd, $J = 2,2; 3,3; 12,1$ Hz, H-2_{eq}), δ_{H} 3,83* (1H, ddd, $J = 12,0; 5,7; 3,3$ Hz, H-3), δ_{H} 1,91 (1H, dd, $J = 9,7; 16,5$ Hz, H-4_{ax}), δ_{H} 2,17 (1H, dd, $J = 4,4; 16,2$ Hz, H-4_{eq}), δ_{H} 1,95 (1H, dt, $J = 5,1; 13,2$ Hz, H-7a), δ_{H} 2,24 (1H, dt, $J = 4,1; 13,2$ Hz, H-7b), δ_{H} 1,53 (1H, tt, $J = 5,3; 13,1$ Hz, H-8a), δ_{H} 1,63* (1H, m, H-8b), δ_{H} 3,87 (1H, sext, $J = 5,9$ Hz, H-9), δ_{H} 1,19 (3H, d, $J = 6,1$ Hz, H₃-10), δ_{H} 1,03 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 1,04 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,63 (3H, s, H₃-13), δ_{H} 4,33 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,15 (1H, dd, $J = 7,8; 9,1$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,35 (1H, dd, $J = 8,9; 8,9$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,29 (1H, m, $J = 8,6; 8,6$ Hz, H-4'), δ_{H} 3,24 (1H, m, H-5'), δ_{H} 3,66 (1H, dd, $J = 5,6; 11,8$ Hz, H-6a'), δ_{H} 3,83 (1H, dd, $J = 3,3; 5,7; 12,0$ Hz, H-6b')

*überlagert

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 38,8 (C-1), δ_{C} 49,5 (C-2), δ_{C} 65,7 (C-3), δ_{C} 42,9 (C-4), δ_{C} 125,3 (C-5), δ_{C} 138,4 (C-6), δ_{C} 25,3 (C-7), δ_{C} 39,0 (C-8), δ_{C} 76,1 (C-9), δ_{C} 19,7 (C-10), δ_{C} 28,9 (C-11), δ_{C} 30,4 (C-12), δ_{C} 20,0 (C-13), δ_{C} 102,2 (C-1'), δ_{C} 75,2 (C-2'), δ_{C} 78,2 (C-3'), δ_{C} 71,8 (C-4'), δ_{C} 77,9 (C-5'), δ_{C} 62,9 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten und der Drehwert sind konsistent mit Otsuka (1994, $[\alpha]_{\text{D}} = -55,0$).

3.2.2.4.9 Sedumosid F1 (95)



Fraktion: S2M7H3H1 (3,1 mg, 2.1.8.5.6, S.46)

Aussehen: weißes Pulver

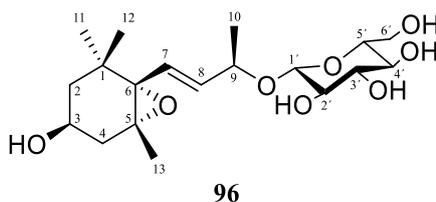
Negative ESI-HRMS: $[M+Cl]^-$ m/z 409,1994 (berechnet: $C_{19}H_{34}ClO_7$, 409,1999)

1H -NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 1,10 (1H, dd, $J = 12,0; 12,0$ Hz, H-2_{ax}), δ_H 1,69 (1H, ddd, $J = 2,2; 4,1; 12,4$ Hz, H-2_{eq}), δ_H 3,72 (1H, tt, $J = 4,3; 11,4$ Hz, H-3), δ_H 0,89 (1H, m, H-4_{ax}), δ_H 1,96 (1H, ddt, $J = 12,4; 3,9; 2,3$ Hz, H-4_{eq}), δ_H 1,54 (1H, m, H-5), δ_H 1,31 (1H, dd, $J = 10,5; 10,5$ Hz, H-6), δ_H 5,34 (1H, ddd, $J = 0,6; 9,8; 15,5$ Hz, H-7), δ_H 5,53 (1H, dd, $J = 7,0; 15,5$ Hz, H-8), δ_H 4,34* (1H, m, H-9), δ_H 1,27 (3H, d, $J = 6,5$ Hz, H₃-10), δ_H 0,86 (3H, s, H₃-11), δ_H 0,89 (3H, s, H₃-12), δ_H 0,82 (3H, d, $J = 6,5$ Hz, H₃-13), δ_H 4,34* (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-1'), δ_H 3,16 (1H, dd, $J = 7,8; 9,0$ Hz, H-2'), δ_H 3,33 (1H, dd, $J = 8,9; 8,9$ Hz, H-3'), δ_H 3,29 (1H, dd, $J = 9,2; 9,2$ Hz, H-4'), δ_H 3,20 (1H, dd, $J = 2,4; 5,5$ Hz, H-5'), δ_H 3,67 (1H, dd, $J = 5,2; 11,9$ Hz, H-6a'), δ_H 3,79 (1H, dd, $J = 2,8; 12,2$ Hz, H-6b')

*überlappend

^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_C 35,9 (C-1), δ_C 51,1 (C-2), δ_C 67,3 (C-3), δ_C 45,6 (C-4), δ_C 32,2 (C-5), δ_C 58,6 (C-6), δ_C 133,2 (C-7), δ_C 136,5 (C-8), δ_C 77,9 (C-9), δ_C 21,4 (C-10), δ_C 21,8 (C-11), δ_C 32,1 (C-12), δ_C 21,8 (C-13), δ_C 102,3 (C-1'), δ_C 75,4 (C-2'), δ_C 77,9 (C-3'), δ_C 71,4 (C-4'), δ_C 77,9 (C-5'), δ_C 62,5 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit denen von Morikawa et al. (2007). Da Sedumosid F1 nur zu ~ 25 % (NMR) in der Mischung mit (6*R*,9*R*)-3-oxo- α -ionol 9-O- β -D-glucopyranosid (**91**) vorlag (~ 75 %), konnte der Drehwert nicht bestimmt werden. Die 1H und ^{13}C -Verschiebungen bzw. die Kopplungskonstanten der Protonen des Zuckers entsprechen denen einer β -Glucose, womit die gleiche Stereochemie wie bei Sedumosid F1 angenommen werden konnte.

3.2.2.4.10 3-Hydroxy-5,6-epoxy- β -ionol-9-*O*- β -D-glucopyranosid (**96**)

Fraktion: S1M4H1H1 (1,4 mg, 2.1.8.5.2, S.43)

Aussehen: beiges Pulver

$$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -53,0 \text{ (c 0,18 in MeOH)}$$

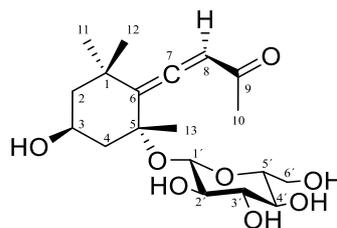
Positive ESI-HRMS $[M+H]^+$ m/z 389,2167 (berechnet: $C_{19}H_{33}O_8$, 389,2170)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,21 (1H, m, H-2_{ax}), δ_{H} 1,54 (1H, ddd, $J = 1,9; 3,2; 12,8$ Hz, H-2_{eq}), δ_{H} 3,73 (1H, dddd, $J = 3,5; 4,9; 9,2; 10,7$ Hz, H-3), δ_{H} 1,60 (1H, ddd, $J = 9,2; 14,2$ Hz, H-4_{ax}), δ_{H} 2,26 (1H, ddd, $J = 1,7; 4,9; 14,1$ Hz, H-4_{eq}), δ_{H} 5,95 (1H, dd, $J = 1,0; 15,4$ Hz, H-7), δ_{H} 5,72 (1H, dd, $J = 6,6; 15,5$ Hz, H-8), δ_{H} 4,40 (1H, dq, $J = 1,1; 6,5$ Hz, H-9), δ_{H} 1,27 (3H, d, $J = 6,4$ Hz, H₃-10), δ_{H} 0,96 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 1,11 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,18 (3H, s, H₃-13), δ_{H} 4,34 (1H, d, $J = 7,7$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,17 (1H, dd, $J = 7,7; 9,3$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,33 (1H, m, H-3'), δ_{H} 3,33 (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,21 (1H, m, H-5'), δ_{H} 3,67 (1H, dd, $J = 5,1; 11,9$ Hz, H-6a'), δ_{H} 3,80 (1H, m, H-6b')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 35,9 (C-1), δ_{C} 48,0 (C-2), δ_{C} 64,5 (C-3), δ_{C} 41,6 (C-4), δ_{C} 68,0 (C-5), δ_{C} 71,2 (C-6), δ_{C} 127,7 (C-7), δ_{C} 137,1 (C-8), δ_{C} 76,9 (C-9), δ_{C} 21,0 (C-10), δ_{C} 25,1 (C-11), δ_{C} 30,1 (C-12), δ_{C} 20,2 (C-13), δ_{C} 102,6 (C-1'), δ_{C} 75,3 (C-2'), δ_{C} 78,1 (C-3'), δ_{C} 71,4 (C-4'), δ_{C} 77,9 (C-5'), δ_{C} 62,6 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit den von Sudo et al. (2000) publizierten Daten. Der Drehwert liegt, obwohl die Substanz ca. 1:1 mit **97** vorliegt, um den von Sudo et al. (2000) ermittelten Wert ($[\alpha]_{\text{D}} = -35,2$). Da beide Substanzen annähernd den gleichen Drehwert (**97**, $[\alpha]_{\text{D}} = -48,2$) aufweisen, differenziert der gemessene Wert im Mittel nur wenig.

3.2.2.4.11 Citrosid A (97)



97

Fraktion: S1M4H1H1 (1,4 mg, 2.1.8.5.2, S.43)

Aussehen: beiges Pulver

$$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -53,0 \text{ (c 0,18 in MeOH)}$$

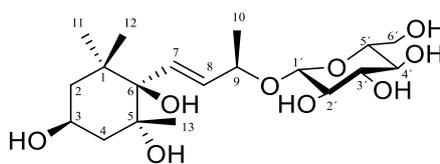
Negative ESI-HRMS: $[M+COOH]^-$ m/z 431,1930 (berechnet: $C_{20}H_{31}O_{10}$, 431,1923)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,33 (1H, ddd, $J = 1,9; 4,0; 12,5$ Hz H-2_{ax}), δ_{H} 1,91 (1H, dd, $J = 11,7; 11,7$ Hz, H-2_{eq}), δ_{H} 4,31 (1H, tt, $J = 3,9; 11,1$ Hz, H-3), δ_{H} 1,35 (1H, ddd, $J = 2,0; 3,9; 13,4$ Hz, H-4_{ax}), δ_{H} 2,47 (1H, dd, $J = 11,6; 13,0$ Hz, H-4_{eq}), δ_{H} 5,88 (1H, s, H-8), δ_{H} 2,18 (3H, s, H₃-10), δ_{H} 1,37 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 1,15 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,46 (3H, s, H₃-13), δ_{H} 4,51 (1H, d, $J = 7,7$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,13 (1H, dd, $J = 7,8; 9,2$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,33 (1H, m, H-3'), δ_{H} 3,24 (1H, dd, $J = 9,1; 9,1$ Hz H-4'), δ_{H} 3,20 (1H, m, H-5'), δ_{H} 3,60 (1H, dd, $J = 5,5; 11,6$ Hz, H-6a'), δ_{H} 3,80 (1H, m, H-6b')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 37,0 (C-1), δ_{C} 49,9 (C-2), δ_{C} 63,8 (C-3), δ_{C} 48,0 (C-4), δ_{C} 78,7 (C-5), δ_{C} 119,1 (C-6), δ_{C} 200,7 (C-7), δ_{C} 101,4 (C-8), δ_{C} 213,0 (C-9), δ_{C} 26,7 (C-10), δ_{C} 30,1 (C-11), δ_{C} 32,5 (C-12), δ_{C} 26,6 (C-13), δ_{C} 98,7 (C-1'), δ_{C} 75,3 (C-2'), δ_{C} 78,6 (C-3'), δ_{C} 71,7 (C-4'), δ_{C} 77,8 (C-5'), δ_{C} 62,9 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Shyaula et al. (2013). Der Drehwert liegt, obwohl die Substanz ca. 1:1 mit **96** vorliegt, um den von Umehara et al. (1988) ermittelten Wert ($[\alpha]_{\text{D}} = -48,2$). Da beide Substanzen annähernd den gleichen Drehwert (**97**, Lit.: $[\alpha]_{\text{D}} = -35,2$) aufweisen, differenziert der gemessene Wert im Mittel nur wenig.

3.2.2.4.12 Actinidioionosid (98)



98

Fraktion: S3F4M4H1a (2,3 mg, 2.1.12.1, S.80)

Aussehen: weißes Pulver

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -9,0$ (c 0,29 in MeOH)

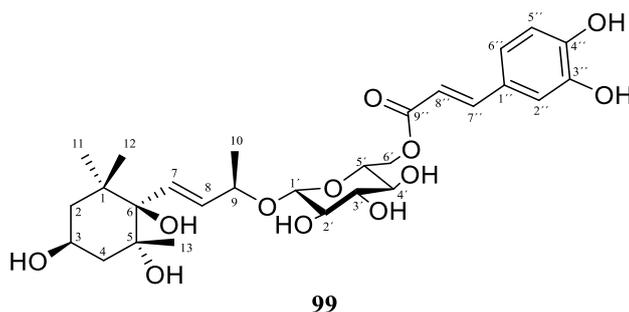
Negative ESI-HRMS $[M-H]^{-}$ m/z 405,2130 (berechnet: $C_{19}H_{33}O_9$, 405.2130)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,63 (1H, dd, $J = 12,0; 12,0$ Hz, H-2_{ax}), δ_{H} 1,43 (1H, ddd, $J = 12,3; 4,1; 1,4$ Hz, H-2_{eq}), δ_{H} 4,04 (1H, m, H-3), δ_{H} 1,74 (1H, m, H-4_{ax}), δ_{H} 1,75 (1H, m, H-4_{eq}), δ_{H} 6,09 (1H, dd, $J = 16,0; 0,5$ Hz, H-7), δ_{H} 5,84 (1H, dd, $J = 15,9; 7,5$ Hz, H-8), δ_{H} 4,40 (1H, quint, $J = 6,7$ Hz, H-9), δ_{H} 1,32 (1H, d, $J = 6,3$ Hz, H₃-10), δ_{H} 1,16 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 0,84 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,15 (3H, s, H₃-13), δ_{H} 4,34 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,17 (1H, dd, $J = 9,2; 7,9$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,32^a (1H, dd, $J = 11,8; 11,8$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,21^a (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,21^a (1H, m, H-5'), δ_{H} 3,59 (1H, m, H-6a'), δ_{H} 3,83 (1H, dd, $J = 11,6; 1,1$ Hz, H-6b')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 40,7 (C-1), δ_{C} 46,4 (C-2), δ_{C} 65,3 (C-3), δ_{C} 45,6 (C-4), δ_{C} 77,8 (C-5), δ_{C} 78,9 (C-6), δ_{C} 133,0 (C-7), δ_{C} 134,7 (C-8), δ_{C} 78,8 (C-9), δ_{C} 21,8 (C-10), δ_{C} 27,6 (C-11), δ_{C} 26,2 (C-12), δ_{C} 27,5 (C-13), δ_{C} 102,6 (C-1'), δ_{C} 75,3 (C-2'), δ_{C} 78,2 (C-3'), δ_{C} 71,8 (C-4'), δ_{C} 78,0 (C-5'), δ_{C} 62,8 (C-6')

Bemerkungen: Die NMR Daten und der Drehwert sind konsistent mit Samy et al. (2014a) bzw. mit Sueyoshi et al. (2006, $[\alpha]_{\text{D}} = -11,8$).

3.2.2.4.13 Juglanionosid A (Actinidioionoside-6'-O-E-caffeat, 99)



Fraktion: S3F4M4H1 (16,2 mg, 2.1.8.5.21, S.55)

Aussehen: hellbeiges Pulver

UV λ_{\max} (lg ϵ): 218 nm (4,32), 244 nm (3,99), 298 nm (4,06), 330 nm (4,17)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -34,9$ (c 1,08 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -9,35 (197)

Negative ESI-HRMS $[M-H]^{-}$ m/z 367,2450 (berechnet: $C_{28}H_{39}O_{12}$, 367,2447)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,66 (1H, dd, $J = 12,1$; 12,1 Hz, H-2_{ax}), δ_{H} 1,44 (1H, ddd, $J = 12,3$; 4,0; 1,3 Hz, H-2_{eq}), δ_{H} 4,06 (1H, m, H-3), δ_{H} 1,76^a (1H, m, H-4_{ax}), δ_{H} 1,78^a (1H, m, H-4_{eq}), δ_{H} 6,11 (1H, dd, $J = 16,0$; 0,8 Hz, H-7), δ_{H} 5,82 (1H, dd, $J = 15,9$; 6,9 Hz, H-8), δ_{H} 4,40 (1H, m, H-9), δ_{H} 1,32 (3H, d, $J = 6,4$ Hz, H₃-10), δ_{H} 1,17 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 0,82 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,15 (3H, s, H₃-13), δ_{H} 4,40 (1H, d, $J = 7,7$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,21 (1H, dd, $J = 8,4$; 8,4 Hz, H-2'), δ_{H} 3,36^a (1H, m, H-3'), δ_{H} 3,36^a (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,45 (1H, m, H-5'), δ_{H} 4,26 (1H, dd, $J = 11,9$; 5,5 Hz, H-6a'), δ_{H} 4,46 (1H, dd, $J = 11,9$; 1,8 Hz, H-6b'), δ_{H} 7,05 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2''), δ_{H} 6,76 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5''), δ_{H} 6,94 (1H, dd, $J = 8,2$; 1,9 Hz, H-6''), δ_{H} 7,56 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-7''), δ_{H} 6,33 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-8'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 40,7 (C-1), δ_{C} 46,3 (C-2), δ_{C} 65,3 (C-3), δ_{C} 45,7 (C-4), δ_{C} 77,9 (C-5), δ_{C} 79,1 (C-6), δ_{C} 133,0 (C-7), δ_{C} 134,2 (C-8), δ_{C} 78,6 (C-9), δ_{C} 21,7 (C-10), δ_{C} 26,2 (C-11), δ_{C} 27,5 (C-12), δ_{C} 27,5 (C-13), δ_{C} 102,7 (C-1'), δ_{C} 75,3 (C-2'), δ_{C} 77,7 (C-3'), δ_{C} 71,5 (C-4'), δ_{C} 75,5 (C-5'), δ_{C} 64,6 (C-6'), δ_{C} 127,5 (C-1''), δ_{C} 115,0 (C-2''), δ_{C} 147,0 (C-3''), δ_{C} 150,2 (C-4''), δ_{C} 116,5 (C-5''), δ_{C} 123,2 (C-6''), δ_{C} 147,4 (C-7''), δ_{C} 114,7 (C-8''), δ_{C} 169,3 (C-9'')

Bemerkungen: Das ^{13}C NMR Spektrum deutet aufgrund der charakteristischen Verschiebungen von vier Methyl- (δ_{C} 21,7, δ_{C} 26,2, δ_{C} 27,5, δ_{C} 27,5), zwei Methylen- (δ_{C} 46,3, δ_{C} 45,7), zwei

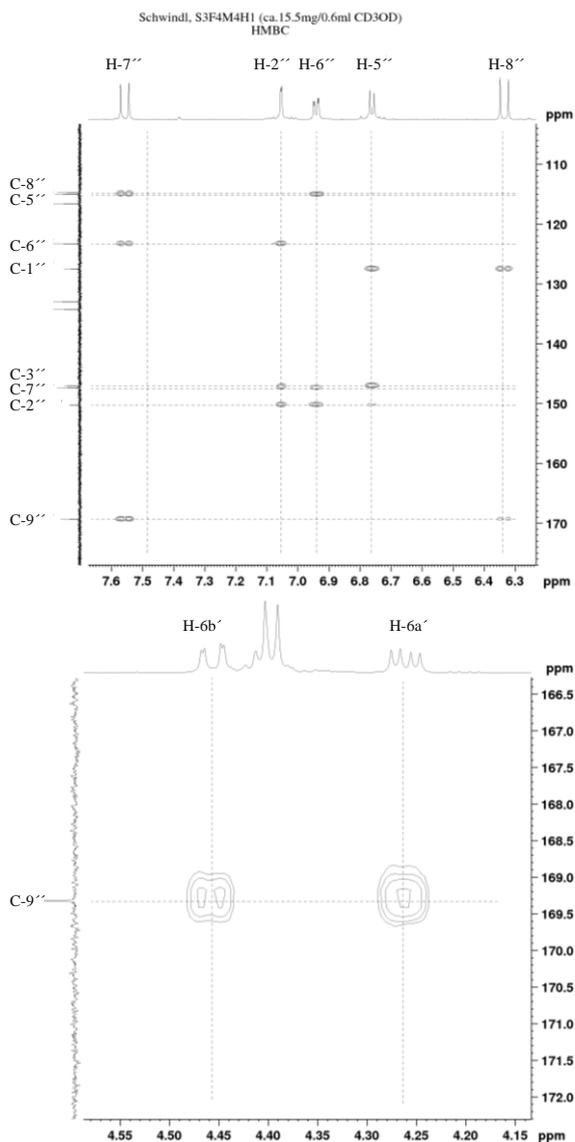


Abbildung 62 Ausschnitte aus dem HMBC Spektrum von **99**.

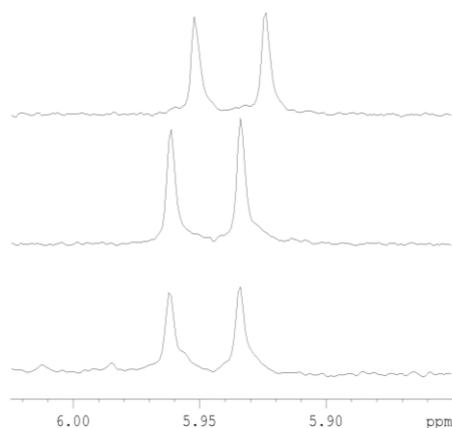


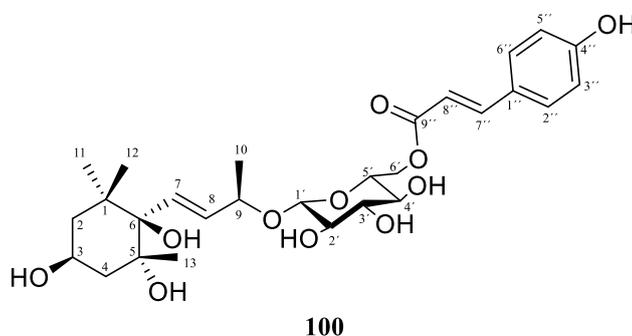
Abbildung 63 Ausschnitt aus den ^1H -NMR Spektren nach Derivatisierung des Zuckers von **99** (unten), D-(+)-Glucose (Mitte) und L-(-)-Glucose (oben) mit (S)-(+)-2-Methyl-buttersäureanhydrid.

Oxymethin- (δ_{C} 65,3, δ_{C} 78,6), zwei olefinischen (δ_{C} 133,0, δ_{C} 134,2) und drei quartären Kohlenstoffen (δ_{C} 40,7, δ_{C} 77,9, δ_{C} 79,1) sowie den typischen Verschiebungen einer β -Glucose (δ_{C} 102,7, δ_{C} 75,3, δ_{C} 77,7, δ_{C} 71,5, δ_{C} 75,5, δ_{C} 64,6) auf ein Megastigmanglucosid hin. Zusätzlich wurden noch neun weitere Kohlenstoffsignale detektiert, die einem Phenylpropanoid zugeordnet werden konnten. Das ^1H NMR Spektrum zeigt zusätzliche Signale eines aromatischen ABX-Spin Systems (δ_{H} 7,05, d, $J_{2'',6''} = 1,9$ Hz, H-2'', δ_{H} 6,76, d, $J_{5'',6''} = 8,2$ Hz, H-5'' und δ_{H} 6,94, dd, $J_{6'',2'',5''} = 8,2; 1,9$ Hz, H-6'') und zweier *trans*-olefinischer Protonen (δ_{H} 7,56 (d, $J_{7'',8''} = 15,9$ Hz, H-7''), δ_{H} 6,33 (d, $J_{8'',7''} = 15,9$ Hz, H-8''), was darauf hindeutet, dass das Megastigmanglucosid mit einem zweifach substituierten, *trans* konfigurierten Phenylpropanoid verestert ist. Dies konnte mittels HMBC Kopplungen zwischen C-9'' und H-7'' bzw. H-8'' sowie zwischen H-6'' und C-7'' bzw. C-8'' bewiesen werden. Die beiden durch Hydroxylgruppen ins Tieffeld verschobenen Kohlenstoffe δ_{C} 147,0 (C-3'') und δ_{C} 150,2 (C-4'') bzw. deren HMBC Kopplungen mit H-2'', H-5'' und H-6'' lieferten schließlich den entscheidenden Hinweis auf eine Kaffeesäure (Abbildung 62, oben). Eine weitere HMBC Kopplung zwischen C-9'' und H-6a' bzw. H-6b' konnte die Veresterungsstelle der Kaffeesäure am C-6' des Zuckers beweisen (Abbildung 62, unten). Die Verbindung wurde teilweise einer milden alkalischen Hydrolyse unterzogen, um das Phenylpropanoid abzuspalten (2.1.12, S.79). Nach erfolgreicher Aufreinigung wurde

Actinidioionosid (**98**, 3.2.2.4.12, S.216) erhalten. Dadurch konnte dem Molekül die absolute Stereochemie *3S*, *5R*, *6R*, *9R* zugewiesen werden.

Außerdem wurde beispielhaft für alle weiteren Megastigman-Derivate die absolute Konfiguration des Zuckers mittels (*S*)-(+)-2-Methylbuttersäureanhydrid bestimmt (2.1.11, S.78). Das Protonensignal des anomeren Protons des abgespaltenen, derivatisierten Zuckers liegt bei δ_{H} 5,948 (d, $J = 8,3$ Hz) und ist identisch zu dem der derivatisierten D-(+)-Glucose δ_{H} 5,948 (d, $J = 8,3$ Hz) und unterscheidet sich von der derivatisierten L-(-)-Glucose δ_{H} 5,938 (d, $J = 8,4$ Hz, Abbildung 63). Somit konnte das Molekül als Actinidioionosid 6'-*O-E*-caffeat identifiziert werden. Der Substanz wurde der Trivialname Juglanionosid A zugeteilt.

3.2.2.4.14 Juglanionosid B (Actinidioionosid-6'-*O-E-p*-cumarat, **100**)



Fraktion: S2M8H6 (2,3 mg, 2.1.8.5.8, S.47)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{max} ($\lg \epsilon$): 225 nm (3,74), 315 nm (3,78)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -27,3$ (c 0,29 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -8,96 (200)

Positive ESI-HRMS: $[M+NH_4]^+$ m/z 570,2910 (berechnet: $C_{28}H_{44}NO_{11}$, 570,2909)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,65 (1H, dd, $J = 12,0; 12,0$ Hz, H-2_{ax}), δ_{H} 1,43 (1H, m, H-2_{eq}), δ_{H} 4,04 (1H, tt, $J = 11,3; 4,7$ Hz, H-3), δ_{H} 1,75^a (2H, m, H₂-4), δ_{H} 6,11 (1H, dd, $J = 15,9; 0,8$ Hz, H-7), δ_{H} 5,83 (1H, dd, $J = 16,0; 6,9$ Hz, H-8), δ_{H} 4,40^a (1H, m, H-9), δ_{H} 1,32 (3H, d, $J = 6,4$ Hz, H₃-10), δ_{H} 1,17 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 0,82 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,15 (3H, s, H₃-13), δ_{H} 4,40 (1H, d, $J = 7,7$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,21 (1H, dd, $J = 9,2; 8,0$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,36^a (1H, m, H-3'), δ_{H} 3,35^a (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,45 (1H, m, H-5'), δ_{H} 4,26 (1H, dd, $J = 11,9; 5,6$ Hz, H-6a'), δ_{H} 4,46 (1H, dd, $J = 11,8; 2,0$ Hz, H-6b'), δ_{H} 7,45 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-2''), δ_{H} 6,78 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-3''), δ_{H}

6,78 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-5''), δ_{H} 7,45 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-6''), δ_{H} 7,62 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-7''), δ_{H} 6,38 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-8'')

^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 40,7 (C-1), δ_{C} 46,4 (C-2), δ_{C} 65,3 (C-3), δ_{C} 45,6 (C-4), δ_{C} 77,7 (C-5), δ_{C} 79,1 (C-6), δ_{C} 133,0 (C-7), δ_{C} 133,9 (C-8), δ_{C} 78,5 (C-9), δ_{C} 21,7 (C-10), δ_{C} 26,3 (C-11), δ_{C} 27,5 (C-12), δ_{C} 27,5 (C-13), δ_{C} 102,6 (C-1'), δ_{C} 75,3 (C-2'), δ_{C} 77,9 (C-3'), δ_{C} 71,6 (C-4'), δ_{C} 75,5 (C-5'), δ_{C} 64,6 (C-6'), δ_{C} 126,6 (C-1''), δ_{C} 131,3 (C-2''), δ_{C} 117,2 (C-3''), δ_{C} 162,4 (C-4''), δ_{C} 117,2 (C-5''), δ_{C} 131,3 (C-6''), δ_{C} 147,0 (C-7''), δ_{C} 114,5 (C-8''), δ_{C} 169,4 (C-9'')

Bemerkungen: Die NMR Daten des reinen Glucosids stimmen mit denen von Juglanionosid A

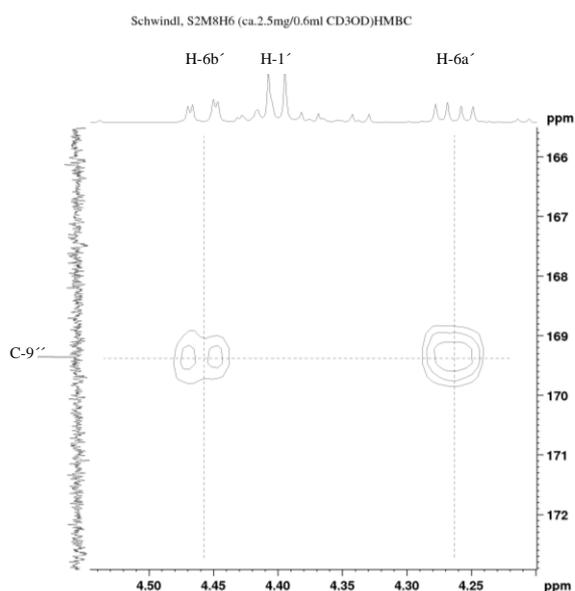
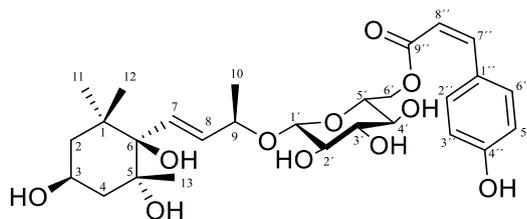


Abbildung 64 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von **100**. Zu sehen ist die $^3J_{\text{HC}}$ Kopplung der beiden Protonen am C-6' der Glucose mit dem Carbonylkohlenstoff der *E-p*-Cumarsäure C-9''.

überein (3.2.2.4.13, S.217), weshalb die gleiche absolute Stereochemie des Glucosids (Actinidioionosid) postuliert wurde (Schwindl et al. 2017). Das ^1H NMR Spektrum weist neben den Signalen des Megastigmanglucosids noch weitere Signale für vier aromatische und zwei *trans*-olefinische (δ_{H} 7,62, d, $J = 15,9$ Hz, H-7'' und δ_{H} 6,38, d, $J = 15,9$ Hz, H-8'') Protonen auf. Außerdem konnten im ^{13}C NMR Spektrum noch zusätzlich ein Carbonylkohlenstoff, zwei olefinische und sechs aromatische Kohlenstoffe, von denen einer weiter ins Tieffeld (δ_{C} 162,4, C-4'') verschoben ist, detektiert werden. Mittels HMBC, HSQC und COSY Experimenten konnte

auf eine *E-p*-Cumarsäure geschlossen werden. Die Veresterung der Säuregruppe am C-6' der Glucose ist durch ein HMBC Experiment bewiesen (Abbildung 64). Die Verbindung wurde als Actinidioionosid 6'-*O-E-p*-cumarat identifiziert und Juglanionosid B genannt.

3.2.2.4.15 Juglanionosid C (Actinidioionoside-6'-O-Z-p-cumarat, 101)



101

Fraktion: S2M8H7 (2,1 mg, 2.1.8.5.8, S.47)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{\max} (lg ϵ): 224 nm (4,07), 310 nm (4,04)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -13,2$ (c 0,26 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -7,54 (197)

Positive ESI-HRMS: $[M+NH_4]^+$ m/z 570,2912 (berechnet: $C_{28}H_{44}NO_{11}$, 570,2909)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,63 (1H, dd, $J = 12,3; 12,3$ Hz, H-2_{ax}), δ_{H} 1,42 (1H, m, H-2_{eq}), δ_{H} 4,03 (1H, tt, $J = 11,2; 4,8$ Hz, H-3), δ_{H} 1,74^a (2H, m, H₂-4), δ_{H} 6,08 (1H, dd, $J = 15,9; 0,7$ Hz, H-7), δ_{H} 5,81 (1H, dd, $J = 15,9; 6,8$ Hz, H-8), δ_{H} 4,36^a (1H, m, H-9), δ_{H} 1,31 (3H, d, $J = 6,4$ Hz, H₃-10), δ_{H} 1,17 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 0,82 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,12 (3H, s, H₃-13), δ_{H} 4,37 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,19 (1H, dd, $J = 8,4; 8,4$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,34^a (1H, m, H-3'), δ_{H} 3,32^a (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,41 (1H, m, H-5'), δ_{H} 4,20 (1H, dd, $J = 12,0; 5,3$ Hz, H-6a'), δ_{H} 4,44 (1H, dd, $J = 11,9; 2,0$ Hz, H-6b'), δ_{H} 7,65 (1H, d, $J = 8,7$ Hz, H-2''), δ_{H} 6,75 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-3''), δ_{H} 6,75 (1H, d, $J = 8,8$ Hz, H-5''), δ_{H} 7,65 (1H, d, $J = 8,7$ Hz, H-6''), δ_{H} 6,86 (1H, d, $J = 12,9$ Hz, H-7''), δ_{H} 5,80 (1H, d, $J = 12,9$ Hz, H-8'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 40,7 (C-1), δ_{C} 46,4 (C-2), δ_{C} 65,3 (C-3), δ_{C} 45,6 (C-4), δ_{C} 77,7 (C-5), δ_{C} 79,0 (C-6), δ_{C} 132,8 (C-7), δ_{C} 134,2 (C-8), δ_{C} 78,4 (C-9), δ_{C} 21,7 (C-10), δ_{C} 27,4 (C-11), δ_{C} 26,2 (C-12), δ_{C} 27,5 (C-13), δ_{C} 102,7 (C-1'), δ_{C} 75,3 (C-2'), δ_{C} 77,9 (C-3'), δ_{C} 71,5 (C-4'), δ_{C} 75,4 (C-5'), δ_{C} 64,3 (C-6'), δ_{C} 127,5 (C-1''), δ_{C} 133,9 (C-2''), δ_{C} 116,0 (C-3''), δ_{C} 160,3 (C-4''), δ_{C} 116,0 (C-5''), δ_{C} 133,9 (C-6''), δ_{C} 145,4 (C-7''), δ_{C} 116,2 (C-8''), δ_{C} 168,2 (C-9'')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind nahezu identisch zu **100**, mit dem Unterschied, dass die beiden *trans*-olefinischen Protonen hier die Kopplungskonstanten von *cis*-olefinischen Protonen

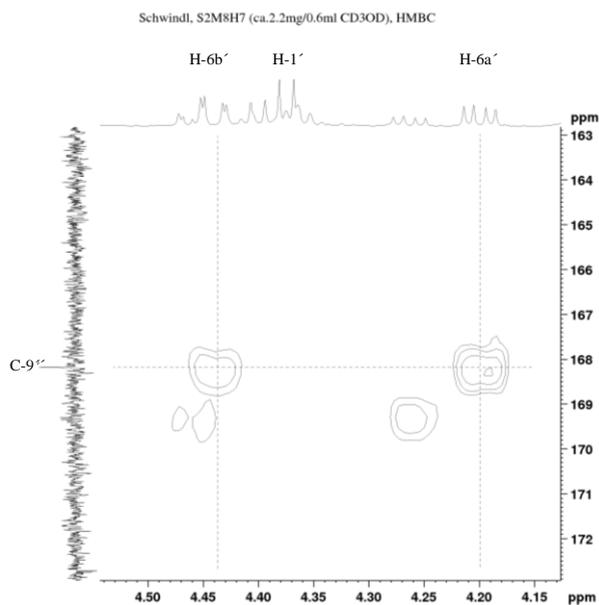
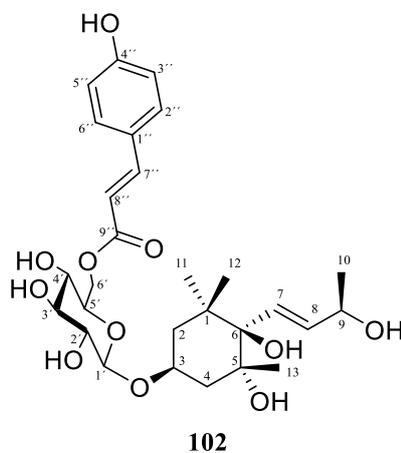


Abbildung 65 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von **101**. $^3J_{HC}$ Kopplung der beiden Protonen am C-6' der Glucose mit dem Carbonylkohlenstoff der *Z-p*-Cumarsäure C-9''.

(δ_H 6,86, d, $J = 12,9$ Hz, H-7'' und δ_H 5,80, d, $J = 12,9$ Hz, H-8'') aufweisen. Die so identifizierte *cis*-Cumarsäure ist ebenfalls am C-6' der Glucose verestert (Abbildung 65).

3.2.2.4.16 Juglanionosid D (Kiwiionosid-6'-*O*-*E*-*p*-cumarat, **102**)



Fraktionen: S2M8H8 (1,6 mg, 2.1.8.5.8, S.47), S2M9H4H2 (1,3 mg, 2.1.8.5.12 S.50), S2M9H4H3 (0,5mg, 2.1.8.5.12 S.50)

Aussehen: hellbeiges Pulver

UV λ_{max} (lg ϵ): 223 nm (4,18), 300 nm (4,25), 315 nm (4,30)

$[\alpha]_D^{25} = -30,2$ (c 0,16 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -8,61 (196)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 551,2506 (berechnet: C₂₈H₂₉O₁₁, 551,2498)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,71 (1H, dd, $J = 12,1; 12,1$ Hz, H-2_{ax}), δ_{H} 1,60 (1H, m, H-2_{eq}), δ_{H} 4,13 (1H, tt, $J = 12,0; 4,3$ Hz, H-3), δ_{H} 1,78 (1H, dd, $J = 12,6; 11,9$ Hz, H-4_{ax}), δ_{H} 1,90 (1H, ddd, $J = 12,8; 4,3; 2,1$ Hz, H-4_{eq}), δ_{H} 6,01 (1H, dd, $J = 16,0; 0,9$ Hz, H-7), δ_{H} 5,75 (1H, dd, $J = 15,9; 6,2$ Hz, H-8), δ_{H} 4,31^a (1H, m, H-9), δ_{H} 1,25 (3H, d, 6,2 Hz, H₃-10), δ_{H} 1,15 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 0,78 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,13 (3H, s, H₃-13), δ_{H} 4,40 (1H, d, $J = 7,9$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,17 (1H, dd, $J = 8,7; 8,7$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,34^a (1H, m, H-3'), δ_{H} 3,28^a (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,54 (1H, ddd, $J = 9,8; 7,1; 2,6$ Hz, H-5'), δ_{H} 4,32 (1H, m, H-6a'), δ_{H} 4,47 (1H, dd, $J = 12,0; 1,9$ Hz, H-6b'), δ_{H} 7,42 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-2''), δ_{H} 6,77 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-3''), δ_{H} 6,77 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-5''), δ_{H} 7,42 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-6''), δ_{H} 7,62 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-7''), δ_{H} 6,31 (1H, d, $J = 16,0$ Hz, H-8'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 40,8 (C-1), δ_{C} 44,7 (C-2), δ_{C} 74,6 (C-3), δ_{C} 42,8 (C-4), δ_{C} 77,7 (C-5), δ_{C} 79,1 (C-6), δ_{C} 131,0 (C-7), δ_{C} 136,1 (C-8), δ_{C} 69,5 (C-9), δ_{C} 24,2 (C-10), δ_{C} 26,3 (C-11), δ_{C} 27,5 (C-12), δ_{C} 27,1 (C-13), δ_{C} 103,2 (C-1'), δ_{C} 75,1 (C-2'), δ_{C} 78,0 (C-3'), δ_{C} 72,1 (C-4'), δ_{C} 75,3 (C-5'), δ_{C} 64,9 (C-6'), δ_{C} 125,8 (C-1''), δ_{C} 131,3 (C-2''), δ_{C} 117,3 (C-3''), δ_{C} 162,7 (C-4''), δ_{C} 117,3 (C-5''), δ_{C} 131,3 (C-6''), δ_{C} 147,0 (C-7''), δ_{C} 114,4 (C-8''), δ_{C} 169,2 (C-9'')

Bemerkungen: Die NMR Daten deuten auf ein Isomer von Juglanionosid B hin. Der größte Unterschied liegt in den Verschiebungen von C-3 (δ_{C} 74,6 statt δ_{C} 65,3) und C-9 (δ_{C} 69,5 statt δ_{C} 78,5). Dieser Tieffeldshift an C-3 bzw. der Hochfeldshift an C-9 deuten darauf hin, dass die Glucose bei dieser Verbindung an C-3 anstatt an C-9 des Megastigmangrundgerüsts angehängt ist. Bewiesen wurde dies durch eine $^3J_{\text{HC}}$ Kopplung des anomeren Protons der Glucose mit dem

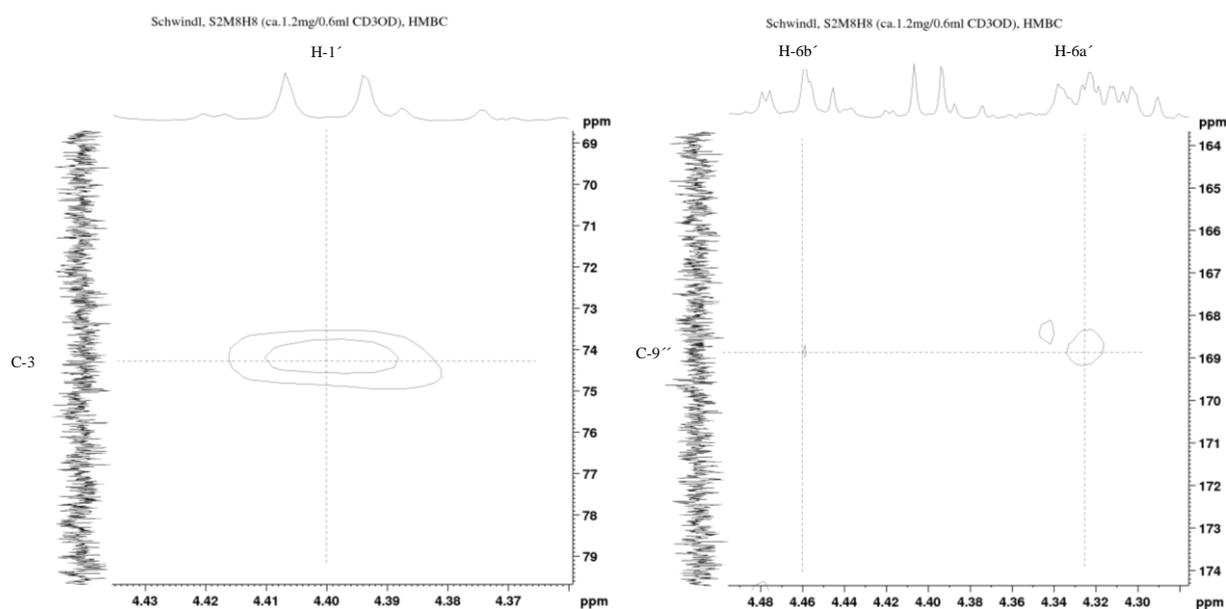
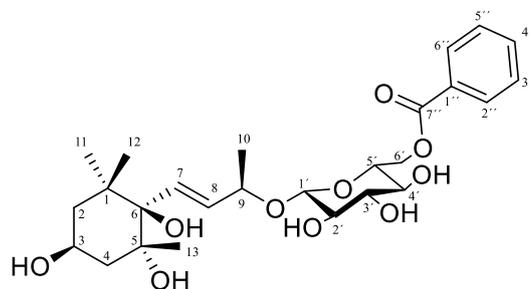


Abbildung 66 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von **102**. Zu sehen ist die $^3J_{\text{HC}}$ Kopplung des anomeren Protons H-1' der Glucose mit dem C-3 des Megastigmanskeletts (**links**) und die der beiden Protonen am C-6' der Glucose mit dem Carbonylkohlenstoff der *E-p*-Cumarsäure C-9'' (**rechts**).

C-3 des Megastigmanskeletts im HMBC Experiment (Abbildung 66, links). Außerdem zeigt die ins Tieffeld verschobene Methylengruppe der Glucose (C-6: δ_C 64,9; H-6a': δ_H 4,32; H-6b': δ_H 4,47) und deren $^3J_{HC}$ Kopplung mit dem Carbonylkohlenstoff C-9'' (δ_C 169,2) die Veresterungsstelle der Cumarsäure mit der Glucose am C-6' an (Abbildung 66, rechts). Die Verschiebungen des Megastigmanskeletts sind konsistent mit denen von Alagionoside O (Kijima et al. 1996), einem Megastigman-Diglucosid, welches die gleiche Stereochemie wie Kiwiionosid aufweist (Kijima et al. 1996; Murai et al. 1992). Aus diesem Grund wurde für diese Verbindung die gleiche 3*S*,5*R*,6*R*,9*R* Konfiguration vorgeschlagen. Die Verbindung wurde als Kiwiionosid 6'-*O*-*E*-*p*-cumarat identifiziert und Juglanionosid D genannt.

3.2.2.4.17 Juglanionosid E (Actinidioionosid-6'-*O*-benzoat, 103)



103

Fraktion: S2M9H2H2 (1,0 mg, 2.1.8.5.11, S.49)

Aussehen: hellbeiges Pulver

UV λ_{\max} (lg ϵ): 225 nm (4,05), 275 nm (2,81)

$[\alpha]_D^{25} = -12,3$ (c 0,13 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -10,77 (197)

Negative ESI-HRMS: $[M+Cl]^-$ m/z 545,2164 (berechnet: C₂₆H₃₈ClO₁₀, 545,2159)

¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_H 1,61 (1H, dd, $J = 12,0$; 12,0 Hz, H-2_{ax}), δ_H 1,40 (1H, ddd, $J = 12$; 3; 4,2; 1,9 Hz, H-2_{eq}), δ_H 4,02 (1H, tt, $J = 11,4$; 4,6 Hz, H-3), δ_H 1,70 (1H, dd, $J = 12,7$; 11,1 Hz, H-4_{ax}), δ_H 1,75 (1H, ddd, $J = 12,8$; 4,7; 1,9 Hz, H-4_{eq}), δ_H 6,08 (1H, dd, $J = 15,9$; 0,9 Hz, H-7), δ_H 5,80 (1H, dd, $J = 16,0$; 6,6 Hz, H-8), δ_H 4,40 (1H, dq, $J = 6,4$; 0,7 Hz, H-9), δ_H 1,30 (3H, d, $J = 6,4$ Hz, H₃-10), δ_H 1,14 (3H, s, H₃-11), δ_H 0,78 (3H, s, H₃-12), δ_H 1,11 (3H, s, H₃-13), δ_H 4,44 (1H, d, $J = 7,7$ Hz, H-1'), δ_H 3,22 (1H, dd, $J = 9,2$; 7,8 Hz, H-2'), δ_H 3,39 (1H, dd, $J = 9,0$; 9,0 Hz, H-3'), δ_H 3,46 (1H, dd, $J = 9,3$; 9,3 Hz, H-4'), δ_H 3,53 (1H, ddd, $J = 9,7$; 4,8; 2,1 Hz, H-

5'), δ_{H} 4,43 (1H, dd, $J = 11,9; 5,0$ Hz, H-6a'), δ_{H} 4,60 (1H, dd, $J = 11,9; 2,1$ Hz, H-6b'), δ_{H} 8,04 (1H, dd, $J = 8,3; 1,2$ Hz, H-2''), δ_{H} 7,47 (1H, t, $J = 7,8$ Hz, H-3''), δ_{H} 7,60 (1H, tt, $J = 7,4; 2,4$ Hz, H-4''), δ_{H} 7,47 (1H, t, $J = 7,8$ Hz, H-5''), δ_{H} 8,04 (1H, dd, $J = 8,3; 1,2$ Hz, H-6'')

^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 40,7 (C-1), δ_{C} 46,4 (C-2), δ_{C} 65,3 (C-3), δ_{C} 45,6 (C-4), δ_{C} 77,7 (C-5), δ_{C} 79,0 (C-6), δ_{C} 132,8 (C-7), δ_{C} 134,1 (C-8), δ_{C} 78,1 (C-9), δ_{C} 21,6 (C-10), δ_{C} 26,2 (C-11), δ_{C} 27,5 (C-12), δ_{C} 27,3 (C-13), δ_{C} 102,7 (C-1'), δ_{C} 75,4 (C-2'), δ_{C} 78,0 (C-3'), δ_{C} 71,5 (C-4'), δ_{C} 75,5 (C-5'), δ_{C} 64,9 (C-6'), δ_{C} 131,4 (C-1''), δ_{C} 130,7 (C-2''), δ_{C} 129,6 (C-3''), δ_{C} 134,3 (C-4''), δ_{C} 129,6 (C-5''), δ_{C} 130,7 (C-6''), δ_{C} 168,0 (C-7'')

Bemerkungen: Die NMR Daten für die Teilstruktur des Megastigmanglucosids stimmen mit

denen von Juglanionosid A überein

(3.2.2.4.13, S.217), weshalb die gleiche

absolute Stereochemie des Glucosids

(Actinidioionosid, **98**) postuliert wurde

(Schwindl et al. 2017). Das ^1H NMR Spektrum

weist darüber hinaus noch fünf weitere Signale

für aromatische Protonen (δ_{H} 8,04, 2H, dd,

$J = 8,3; 1,2$ Hz, H-2'', H-6'', δ_{H} 7,47, 2H, t,

$J = 7,8$ Hz, H-3'', 5'' und δ_{H} 7,60, 1H, tt,

$J = 7,4; 2,4$ Hz, H-4'') auf. Das ^{13}C -NMR

Spektrum zeigt einen Carbonylkohlenstoff (δ_{C}

168,0, C-7'') und sechs Signale für

aromatische Kohlenstoffe, die auf eine

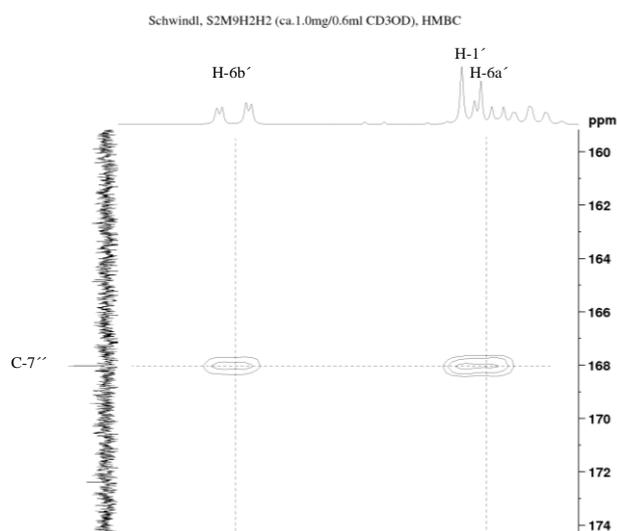


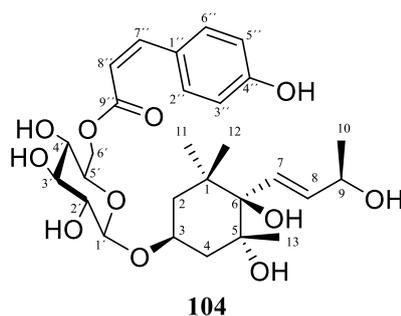
Abbildung 67 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von **103**. Zu sehen ist die $^3J_{\text{HC}}$ Kopplung der beiden Protonen am C-6' der Glucose mit dem Carbonylkohlenstoff der Benzoesäure C-7''.

Benzoessäure hindeuteten. Im HSQC, HMBC und COSY Experiment konnte die Substitution mit

Benzoessäure bewiesen werden. Außerdem wurde die Veresterungsstelle der Benzoesäure mit dem

C-6' der Glucose im HMBC Experiment nachgewiesen (Abbildung 67).

3.2.2.4.18 Juglanionosid F (Kiwiiionoside-6'-O-Z-p-cumarat, 104)



Fraktion: S2M9H4H3 (0,5 mg, 2.1.8.5.12 S.50)

Aussehen: hellbeiges Pulver

UV λ_{\max} (lg ϵ): 223 nm (4,17), 296 nm (4,13), 315 nm (4,19)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -27,8$ (c 0,06 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -9,19 (199)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 551,2509 (berechnet: $C_{28}H_{39}O_{11}$, 551,2498)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,71 (1H, dd, $J = 12,2$; 12,2 Hz, H-2_{ax}), δ_{H} 1,60 (1H, dd, $J = 12,3$; 4,3 Hz, H-2_{eq}), δ_{H} 4,13 (1H, tt, $J = 12,0$; 4,3 Hz, H-3), δ_{H} 1,78 (1H, dd, $J = 12,3$; 12,3 Hz, H-4_{ax}), δ_{H} 1,90 (1H, dd, $J = 13,0$; 4,0 Hz, H-4_{eq}), δ_{H} 6,03 (1H, dd, $J = 15,9$; 0,8 Hz, H-7), δ_{H} 5,76 (1H, dd, $J = 15,7$; 6,1 Hz, H-8), δ_{H} 4,33^a (1H, m, H-9), δ_{H} 1,25 (1H, d, $J = 6,5$ Hz, H₃-10), δ_{H} 1,15 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 0,78 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,13 (3H, s, H₃-13), δ_{H} 4,38 (1H, d, $J = 7,9$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,15 (1H, dd, $J = 9,2$; 7,9 Hz, H-2'), δ_{H} 3,35 (1H, dd, $J = 9,0$; 9,0 Hz, H-3'), δ_{H} 3,27 (1H, dd, $J = 10,2$; 10,2 Hz, H-4'), δ_{H} 3,49 (1H, ddd, $J = 9,6$; 6,8; 2,5 Hz, H-5'), δ_{H} 4,28 (1H, dd, $J = 12,0$; 6,7 Hz, H-6a'), δ_{H} 4,43 (1H, dd, $J = 11,9$; 2,1 Hz, H-6b'), δ_{H} 7,66 (1H, d, $J = 8,7$ Hz, H-2''), δ_{H} 6,74 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-3''), δ_{H} 6,74 (1H, d, $J = 8,6$ Hz, H-5''), δ_{H} 7,66 (1H, d, $J = 8,7$ Hz, H-6''), δ_{H} 6,84 (1H, d, $J = 12,9$ Hz, H-7''), δ_{H} 5,77 (1H, d, $J = 12,9$ Hz, H-8'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 40,8 (C-1), δ_{C} 44,7 (C-2), δ_{C} 74,6 (C-3), δ_{C} 42,8 (C-4), δ_{C} 77,8 (C-5), δ_{C} 79,1 (C-6), δ_{C} 131,1 (C-7), δ_{C} 136,2 (C-8), δ_{C} 69,6 (C-9), δ_{C} 24,2 (C-10), δ_{C} 26,3 (C-11), δ_{C} 27,5 (C-12), δ_{C} 27,2 (C-13), δ_{C} 103,2 (C-1'), δ_{C} 75,1 (C-2'), δ_{C} 78,0 (C-3'), δ_{C} 72,0 (C-4'), δ_{C} 75,3 (C-5'), δ_{C} 64,5 (C-6'), δ_{C} 127,0 (C-1''), δ_{C} 134,0 (C-2''), δ_{C} 116,2 (C-3''), δ_{C} 161,5 (C-4''), δ_{C} 116,2 (C-5''), δ_{C} 134,0 (C-6''), δ_{C} 145,8 (C-7''), δ_{C} 115,8 (C-8''), δ_{C} 168,0 (C-9'')

Bemerkungen: Die NMR Verschiebungen sind, bis auf zwei *cis*-olefinische Protonen H-7'' (δ_{H} 6,84, d, $J = 12,9$ Hz) bzw. H-8'' (δ_{H} 5,77, d, $J = 12,9$ Hz) und einer leicht ins Hochfeld verschobenen Carbonylgruppe C-9'' (δ_{C} 168,0), nahezu identisch mit Juglanionosid D (**102**). Dies deutete darauf hin, dass hier die Cumarsäure in der *cis*-Konfiguration vorliegt. Weitere Signale im

Schwindl, S2M9H4H3 (ca.0.5mg/0.6ml CD3OD)

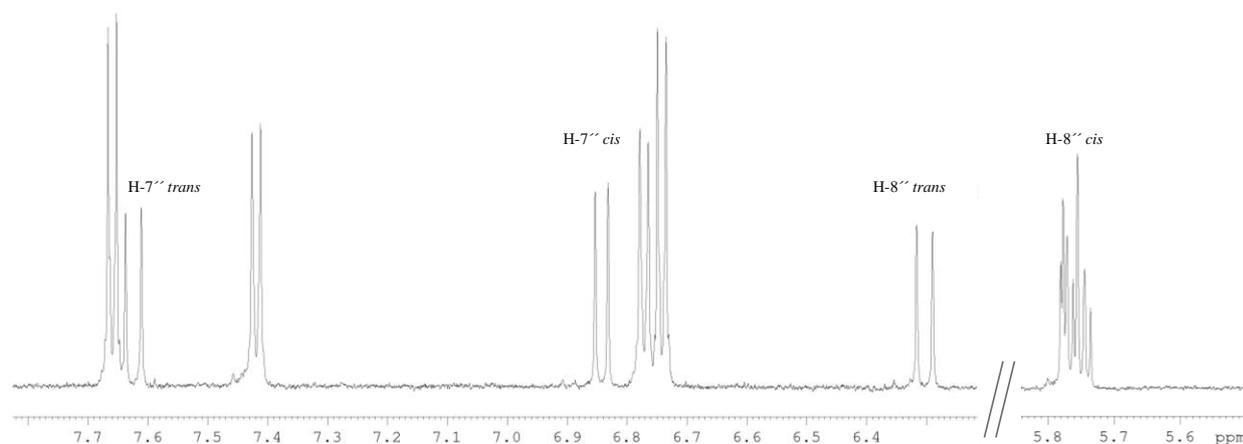
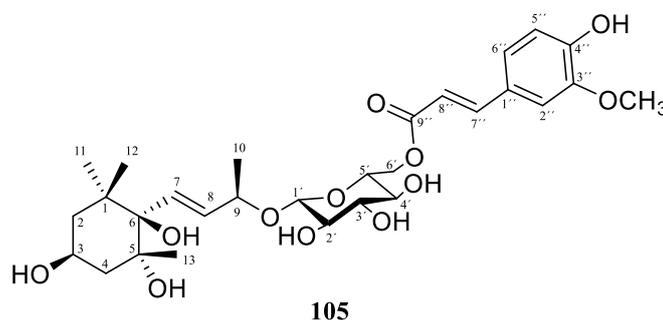


Abbildung 68 Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **104**. Zu sehen sind die Signale des *cis*-Cumarsäurerestes (H-7'' und H-8'' *cis*) der Hauptverbindung und die *trans*-Cumarsäurereste (H-8'' und H-7'' *trans*) der Nebenverbindung.

NMR, die identisch mit den Verschiebungen der *trans*-Cumarsäure von **102** waren, deuteten auf eine rasche Isomerisierung der *cis*- in die stabilere *trans*-Cumarsäure hin. Verbindung **104** konnte dennoch als Kiwiionoside 6'-*O*-*Z*-*p*-cumarat identifiziert und Juglanionosid F benannt werden.

3.2.2.4.19 Juglanionosid G (Actinidioionoside-6'-*O*-*E*-ferulat, **105**)



Fraktion: S2M9H5H1 (2,5 mg, 2.1.8.5.13, S.50)

Aussehen: hellbeiges Pulver

UV λ_{max} ($\lg \epsilon$): 235 nm (4,10), 299 nm (4,11), 330 nm (4,26)

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -27,7 \text{ (c } 0,31 \text{ in MeOH)}$$

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -9,88 (197)

Negative ESI-HRMS: $[\text{M-H}]^-$ m/z 581,2606 (berechnet: $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{O}_{12}$, 581,2604)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,63 (1H, dd, $J = 12,0$; 12,0 Hz, H-2_{ax}), δ_{H} 1,42 (1H, ddd, $J = 12,3$; 4,2; 1,7 Hz, H-2_{eq}), δ_{H} 4,04 (1H, tt, $J = 11,2$; 4,7 Hz, H-3), δ_{H} 1,75^a (1H, m, H-4_{ax}), δ_{H} 1,75^a (1H, m, H-4_{eq}), δ_{H} 6,10 (1H, dd, $J = 15,9$; 0,8 Hz, H-7), δ_{H} 5,82 (1H, dd, $J = 15,9$; 6,9 Hz, H-8), δ_{H} 4,40^a (1H, m, H-9), δ_{H} 1,32 (3H, d, $J = 6,4$ Hz, H₃-10), δ_{H} 1,17 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 0,82 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,14 (3H, s, H₃-13), δ_{H} 4,41 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,21 (1H, dd, $J = 9,4$; 7,7 Hz, H-2'), δ_{H} 3,35 (1H, dd, $J = 9,5$; 9,5 Hz, H-3'), δ_{H} 3,37^a (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,45 (1H, ddd, $J = 9,5$; 5,5; 2,1 Hz, H-5'), δ_{H} 4,28 (1H, dd, $J = 11,9$; 5,4 Hz, H-6a'), δ_{H} 4,46 (1H, dd, $J = 11,9$; 2,1 Hz, H-6b'), δ_{H} 7,16 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2''), δ_{H} 6,79 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5''), δ_{H} 7,07 (1H, dd, $J = 8,3$; 1,9 Hz, H-6''), δ_{H} 7,62 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-7''), δ_{H} 6,38 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-8''), δ_{H} 3,88 (3H, s, 3''-OCH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 40,7 (C-1), δ_{C} 46,4 (C-2), δ_{C} 65,3 (C-3), δ_{C} 45,6 (C-4), δ_{C} 77,7 (C-5), δ_{C} 79,1 (C-6), δ_{C} 133,0 (C-7), δ_{C} 134,1 (C-8), δ_{C} 78,4 (C-9), δ_{C} 21,7 (C-10), δ_{C} 26,3 (C-11), δ_{C} 27,6 (C-12), δ_{C} 27,5 (C-13), δ_{C} 102,7 (C-1'), δ_{C} 75,3 (C-2'), δ_{C} 77,9 (C-3'), δ_{C} 71,5 (C-4'), δ_{C} 75,5 (C-5'), δ_{C} 64,5 (C-6'), δ_{C} 127,2 (C-1''), δ_{C} 111,7 (C-2''), δ_{C} 149,7 (C-3''), δ_{C} 151,8 (C-4''), δ_{C} 116,7 (C-5''), δ_{C} 124,4 (C-6''), δ_{C} 147,3 (C-7''), δ_{C} 114,8 (C-8''), δ_{C} 169,3 (C-9''), δ_{C} 56,5 (3''-OCH₃)

Bemerkungen: Die NMR Daten des unsubstituierten Megastigmanglucosids stimmen ziemlich genau mit denen von Juglanionosid A (**99**) überein (3.2.2.4.13, S.217), weshalb die gleiche absolute Stereochemie (3*S*, 5*R*, 6*R*, 9*R*) postuliert wurde (Schwindl et al. 2017). Das ^1H NMR Spektrum weist neben den Signalen des Megastigmanglucosids noch Signale eines aromatischen ABX-Spin Systems (δ_{H} 7,16, d, $J_{2'',6''} = 1,9$ Hz, H-2'', δ_{H} 6,79, d, $J_{5'',6''} = 8,2$ Hz, H-5'' und δ_{H} 7,07, dd, $J_{6'',2'',5''} = 8,3$; 1,9 Hz, H-6''), zweier *trans*-olefinischer Protonen (δ_{H} 7,62, d, $J = 15,9$ Hz, H-7'' und δ_{H} 6,38 d, $J = 15,9$ Hz, H-8'') und einer Methoxygruppe (δ_{H} 3,88, 3H, s, 3''-OCH₃) auf. Mittels HMBC Kopplungen konnte auf das Vorliegen einer Ferulasäure geschlossen werden. Die Methoxygruppe befindet sich an C-3'', da im NOESY Spektrum ein Kreuzsignal zu H-2'' detektiert wurde (Abbildung 69, rechts). Die Veresterung der Ferulasäure am C-6' der Glucose konnte mittels HMBC Experiment bewiesen werden (Abbildung 69, links).

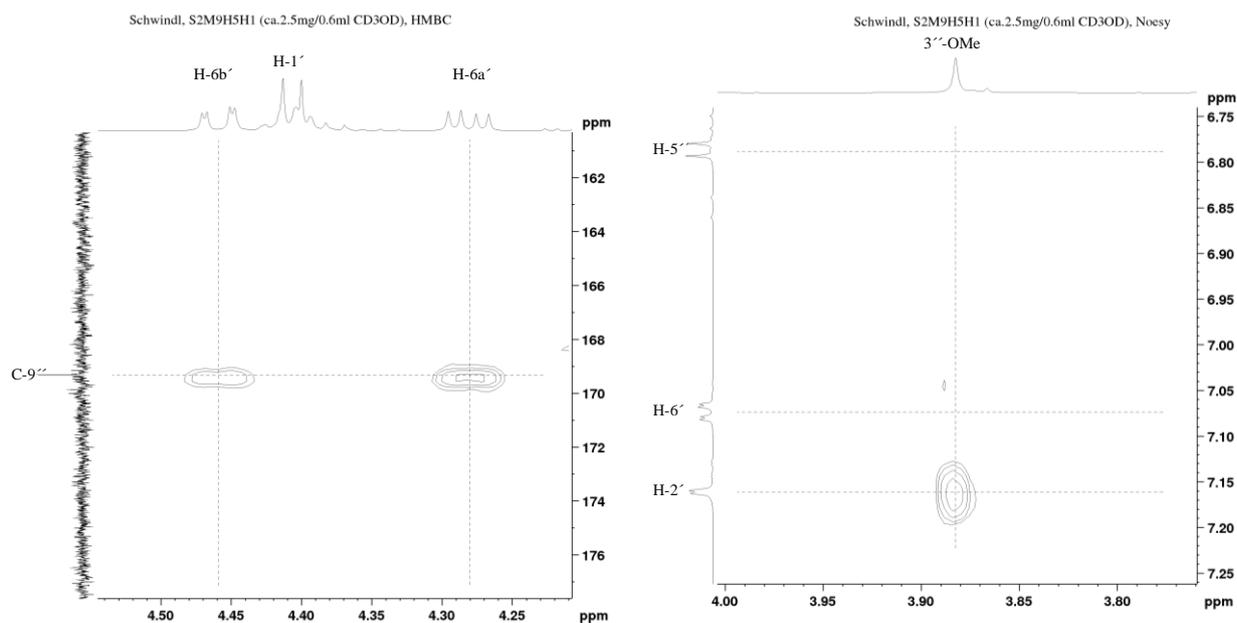
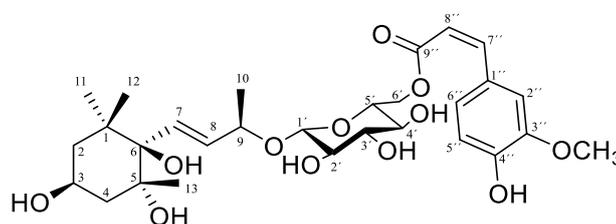


Abbildung 69 Ausschnitte aus dem HMBC (links) und dem NOESY Spektrum (rechts) von 105.

3.2.2.4.20 Juglanionosid H (Actinidioionosid-6'-O-Z-ferulat, 106)



106

Fraktion: S2M9H5H2 (0,5 mg, 2.1.8.5.13, S.50)

Aussehen: hellbeiges Pulver

UV λ_{\max} ($\lg \epsilon$): 298 nm (3,40), 325 nm (3,50)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -22,0$ (c 0,05 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta \epsilon$ (nm): -9,88 (197) nicht genug Substanz vorhanden um exakte Ergebnisse zu erhalten

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 581,2618 (berechnet: $C_{29}H_{41}O_{12}$, 581,2604)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,63 (1H, dd, $J = 12,0; 12,0$ Hz, H-2_{ax}), δ_{H} 1,42 (1H, ddd, $J = 12,3; 4,2; 1,7$ Hz, H-2_{eq}), δ_{H} 4,04 (1H, tt, $J = 11,2; 4,7$ Hz, H-3), δ_{H} 1,75^a (1H, m, H-4_{ax}), δ_{H}

1,75^a (1H, m, H-4_{eq}), δ_{H} 6,09 (1H, dd, $J = 16,0; 1,0$ Hz, H-7), δ_{H} 5,80 (1H, dd, $J = 15,9; 6,8$ Hz, H-8), δ_{H} 4,37^a (1H, m, H-9), δ_{H} 1,30 (3H, d, $J = 6,3$ Hz, H₃-10), δ_{H} 1,16 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 0,81 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,12 (3H, s, H₃-13), δ_{H} 4,38 (1H, d 7,9 Hz, H-1'), δ_{H} 3,19^a (1H, m, H-2'), δ_{H} 3,35^a (1H, m, H-3'), δ_{H} 3,32^a (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,41 (1H, m, H-5'), δ_{H} 4,21 (1H, dd, $J = 12,0; 5,4$ Hz, H-6a'), δ_{H} 4,44 (1H, dd, $J = 13,0; 2,0$ Hz, H-6b'), δ_{H} 7,78 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2''), δ_{H} 6,75 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5''), δ_{H} 7,14 (1H, dd, $J = 8,3; 2,0$ Hz, H-6''), δ_{H} 6,85 (1H, d, $J = 12,9$ Hz, H-7''), δ_{H} 5,81 (1H, d, $J = 12,9$ Hz, H-8''), δ_{H} 3,87 (3H, s, 3''-OCH₃)

¹³C-NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 40,7 (C-1), δ_{C} 46,4 (C-2), δ_{C} 65,3 (C-3), δ_{C} 45,6 (C-4), δ_{C} 77,7 (C-5), δ_{C} 79,1 (C-6), δ_{C} 132,9 (C-7), δ_{C} 134,2 (C-8), δ_{C} 78,4 (C-9), δ_{C} 21,7 (C-10), δ_{C} 26,2 (C-11), δ_{C} 27,5 (C-12), δ_{C} 27,5 (C-13), δ_{C} 102,7 (C-1'), δ_{C} 75,3 (C-2'), δ_{C} 77,9 (C-3'), δ_{C} 71,5 (C-4'), δ_{C} 75,3 (C-5'), δ_{C} 64,4 (C-6'), δ_{C} 127,7 (C-1''), δ_{C} 115,1 (C-2''), δ_{C} 148,6 (C-3''), δ_{C} 150,2 (C-4''), δ_{C} 115,9 (C-5''), δ_{C} 127,1 (C-6''), δ_{C} 146,0 (C-7''), δ_{C} 115,9 (C-8''), δ_{C} 168,2 (C-9''), δ_{C} 56,4 (3''-OCH₃)

Schwindl, S2M9H5H2 (ca.0.5mg/0.6ml CD3OD) Ref.: TMS

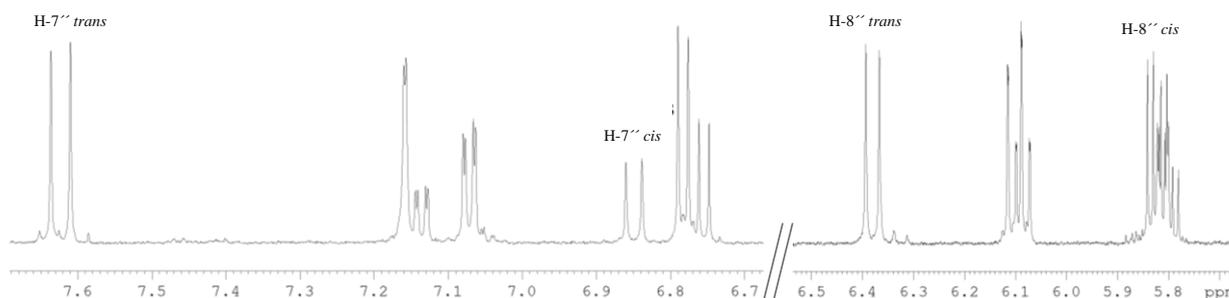
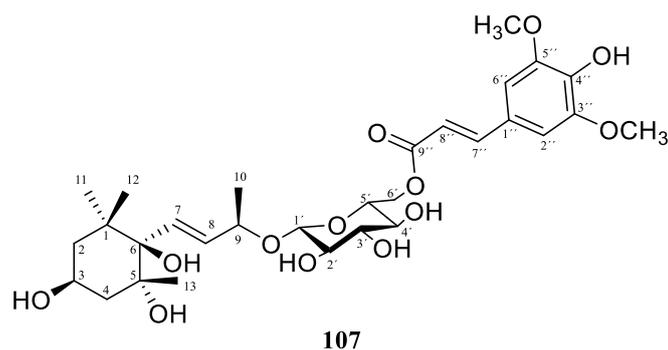


Abbildung 70 Ausschnitt aus dem ¹H-NMR Spektrum von **106**. Zu sehen ist die rasche Isomerisierung der *cis*- zur *trans*-Ferulasäure an den Signalen der olefinischen Protonen H-7'' bzw. H-8''.

Bemerkungen: Die Verbindung zeigt im ¹H-NMR Spektrum sehr ähnliche, teilweise identische Signale zu Juglanionosid G (**105**). Da die differenzierenden Signale vor allem zwei *cis*-olefinischen Protonen (δ_{H} 6,85, d, $J_{7'', 8''} = 12,9$ Hz, H-7'' und δ_{H} 5,81, d, $J_{8'', 7''} = 12,9$ Hz, H-8'') zugeordnet werden konnten, wurde auf ein Actinidioionosid 6'-*O*-*Z*-ferulat geschlossen und die Verbindung Juglanionosid H (**106**) genannt. Die rasche Isomerisierung von **106** zum Actinidioionosid 6'-*O*-*E*-ferulat (**105**) konnte im ¹H-NMR Spektrum an einem *cis/trans* Verhältnis von ca. 1:3 beobachtet werden (Abbildung 70).

3.2.2.4.21 Juglanionosid J (Actinidioionosid-6'-O-E-sinapat, 107)



Fraktion: S2M9H6H1 (0,8 mg, 2.1.8.5.14, S.50)

Aussehen: gelbes Pulver

UV λ_{\max} (lg ϵ): 240 nm (4,18), 330 nm (4,19)

$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -23,5$ (c 0,10 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -8,05 (198)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 611,2720 (berechnet: $C_{30}H_{43}O_{13}$, 611,2709)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,62 (1H, dd, $J = 12,0; 12,0$ Hz, H-2_{ax}), δ_{H} 1,41 (1H, ddd, $J = 12,3; 4,2; 1,8$ Hz, H-2_{eq}), δ_{H} 4,03 (1H, tt, $J = 12,2; 4,7$ Hz, H-3), δ_{H} 1,72 (1H, dd, $J = 12,6; 11,1$ Hz, H-4_{ax}), δ_{H} 1,75 (1H, ddd, $J = 12,9; 4,9; 1,8$ Hz, H-4_{eq}), δ_{H} 6,10 (1H, dd, $J = 15,9; 0,9$ Hz, H-7), δ_{H} 5,82 (1H, dd, $J = 15,9; 6,8$ Hz, H-8), δ_{H} 4,40^a (1H, m, H-9), δ_{H} 1,32 (3H, d, $J = 6,4$ Hz, H₃-10), δ_{H} 1,17 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 0,82 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,14 (3H, s, H₃-13), δ_{H} 4,41 (1H, d, $J = 7,8$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,21^a (1H, m, H-2'), δ_{H} 3,37^a (1H, m, H-3'), δ_{H} 3,37^a (1H, m, H-4'), δ_{H} 3,46 (1H, ddd, $J = 9,6; 5,3; 2,3$ Hz, H-5'), δ_{H} 4,30 (1H, dd, $J = 11,9; 5,3$ Hz, H-6a'), δ_{H} 4,46 (1H, dd, $J = 11,9; 2,1$ Hz, H-6b'), δ_{H} 6,90 (1H, s, H-2''), δ_{H} 6,90 (1H, s, H-6''), δ_{H} 7,62 (1H, d, $J = 15,8$ Hz, H-7''), δ_{H} 6,40 (1H, d, $J = 15,8$ Hz, H-8''), δ_{H} 3,87 (3H, s, 3''-OCH₃), δ_{H} 3,87 (3H, s, 5''-OCH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 40,7 (C-1), δ_{C} 46,5 (C-2), δ_{C} 65,3 (C-3), δ_{C} 45,7 (C-4), δ_{C} 77,7 (C-5), δ_{C} 79,1 (C-6), δ_{C} 132,9 (C-7), δ_{C} 134,1 (C-8), δ_{C} 78,4 (C-9), δ_{C} 21,7 (C-10), δ_{C} 26,3 (C-11), δ_{C} 27,6 (C-12), δ_{C} 27,5 (C-13), δ_{C} 102,7 (C-1'), δ_{C} 75,3 (C-2'), δ_{C} 77,9 (C-3'), δ_{C} 71,5 (C-4'), δ_{C} 75,5 (C-5'), δ_{C} 64,5 (C-6'), δ_{C} 126,1 (C-1''), δ_{C} 107,1 (C-2''), δ_{C} 149,8 (C-3''), δ_{C} 140,9 (C-4''), δ_{C} 149,8 (C-5''), δ_{C} 107,1 (C-6''), δ_{C} 147,7 (C-7''), δ_{C} 115,2 (C-8''), δ_{C} 169,2 (C-9''), δ_{C} 56,9 (3''-OCH₃), δ_{C} 56,9 (5''-OCH₃)

Bemerkungen: Die NMR Daten des reinen Glucosids stimmen mit denen von Juglanionosid A überein (3.2.2.4.13, S.217), weshalb die gleiche absolute Stereochemie (3*S*, 5*R*, 6*R*, 9*R*) postuliert wurde (Schwindl et al. 2017). Das ^1H -NMR Spektrum liefert zusätzlich Hinweise auf ein symmetrisches 3',4',5' dreifach-substituiertes Phenylpropanoid, da ein aromatisches Singulett für zwei Protonen (δ_{H} 6,90, 2H, s, H-2'' und H-6'') und ein Methoxygruppensignal für sechs Protonen integriert (δ_{H} 3,87, 6H, s, 3''-OCH₃ und 5''-OCH₃). Des Weiteren wurden zwei olefinische Protonen (δ_{H} 7,62, d, $J_{7'',8''} = 15,8$ Hz, H-7'' und δ_{H} 6,40, d, $J_{8'',7''} = 15,8$ Hz, H-8'') detektiert, die auf eine *trans*-Konfiguration des Phenylpropanoids schließen lassen. Im ^{13}C -NMR Spektrum konnten vier aromatische Signale detektiert werden, wovon zwei eine stärkere Intensität aufweisen (δ_{C} 107,1, C-2'' und C-6'' bzw. δ_{C} 149,8, C-3'' und C-5'') und zwei bzw. drei ins Tieffeld

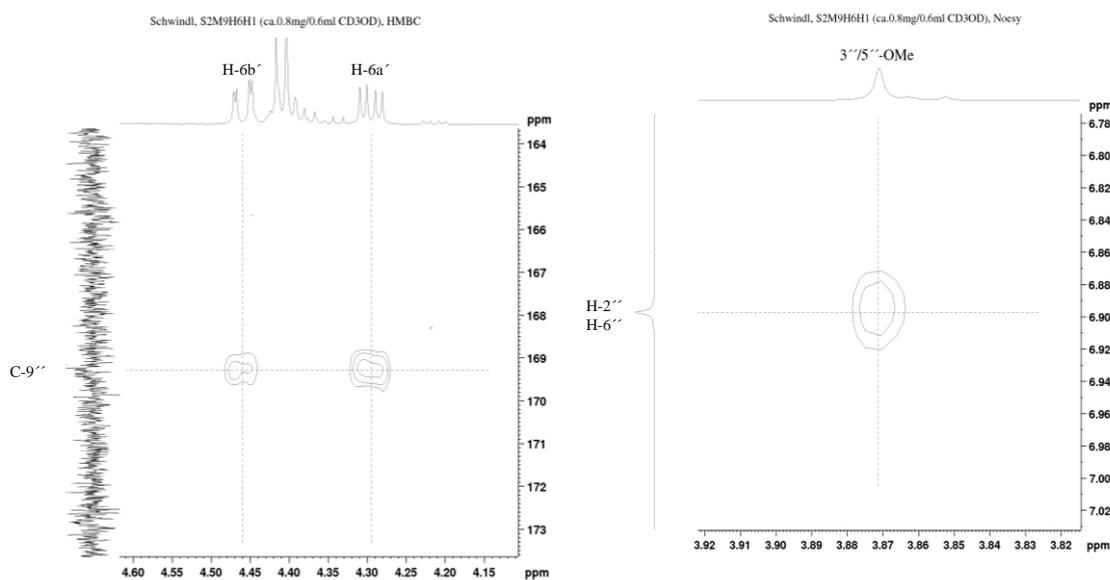
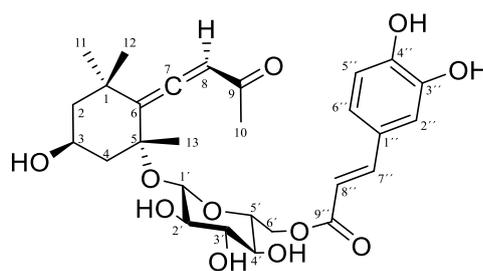


Abbildung 71 Ausschnitte aus dem HMBC (links) und dem NOESY Spektrum (rechts) von **107**.

verschoben waren (δ_{C} 149,8, C-3'' und C-5'' bzw. δ_{C} 140,9, C-4''). Mit Hilfe des NOESY Spektrums konnten die Methoxylierungspositionen an C-3'' bzw. C-5'' bewiesen werden, da ein Kreuzsignal zwischen dem Methoxysignal und den aromatischen Protonen (δ_{H} 6,90, 2H, s, H-2'' und H-6'') zu sehen ist (Abbildung 71, rechts). Daraus konnte auf eine *E-p*-Sinapinsäure geschlossen werden. Die Veresterung mit dem C-6' der Glucose konnte wieder mit einem HMBC Experiment nachgewiesen werden (Abbildung 71, links). Somit wurde die Verbindung als Actinidioionosid 6'-*O-E*-sinapat identifiziert und Juglanionosid J genannt.

3.2.2.4.22 Juglanionosid K (Citrosid A-6'-O-E-caffeat, 108)



108

Fraktion: S3F4M5H6 (20,8 mg, 2.1.8.5.22, S.56)

Aussehen: hellbeiges Pulver

UV λ_{\max} (lg ϵ): 235 nm (4,34), 300 nm (4,13), 330 nm (4,22)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -75,2$ (c 1,04 in MeOH)

CD (c $1,8 \times 10^{-4}$ M in MeOH) $\Delta\epsilon$ (nm): -12,45 (204), -2,97 (247)

Positive ESI-HRMS: $[M+H]^+$ m/z 549,2323 (berechnet: $C_{28}H_{37}O_{11}$, 549,2330)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 1,30 (1H, dd, $J = 12,0; 9,2$ Hz, H-2_{ax}), δ_{H} 1,87 (1H, ddd, $J = 12,5; 3,7; 1,9$ Hz, H-2_{eq}), δ_{H} 4,25 (1H, tt, $J = 11,3; 4,0$ Hz, H-3), δ_{H} 1,36 (1H, dd, $J = 9,1; 7,8$ Hz, H-4_{ax}), δ_{H} 2,45 (1H, ddd, $J = 13,2; 3,7; 1,9$ Hz, H-4_{eq}), δ_{H} 5,92 (1H, s, H-8), δ_{H} 2,15 (3H, s, H₃-10), δ_{H} 1,32 (3H, s, H₃-11), δ_{H} 1,08 (3H, s, H₃-12), δ_{H} 1,45 (3H, s, H₃-13), δ_{H} 4,54 (1H, d, $J = 7,7$ Hz, H-1'), δ_{H} 3,16 (1H, dd, $J = 9,1; 7,8$ Hz, H-2'), δ_{H} 3,37 (1H, dd, $J = 9,0; 9,0$ Hz, H-3'), δ_{H} 3,26 (1H, dd, $J = 9,4; 9,4$ Hz, H-4'), δ_{H} 3,47 (1H, ddd, $J = 9,5; 6,8; 2,0$ Hz, H-5'), δ_{H} 4,18 (1H, dd, $J = 11,9; 6,6$ Hz, H-6a'), δ_{H} 4,51 (1H, dd, $J = 11,9; 1,9$ Hz, H-6b'), δ_{H} 7,00 (1H, d, $J = 1,9$ Hz, H-2''), δ_{H} 6,75 (1H, d, $J = 8,2$ Hz, H-5''), δ_{H} 6,90 (1H, dd, $J = 8,2; 2,1$ Hz, H-6''), δ_{H} 7,54 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-7''), δ_{H} 6,24 (1H, d, $J = 15,9$ Hz, H-8'')

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 37,0 (C-1), δ_{C} 49,9 (C-2), δ_{C} 63,8 (C-3), δ_{C} 48,9 (C-4), δ_{C} 78,5 (C-5), δ_{C} 118,7 (C-6), δ_{C} 212,9 (C-7), δ_{C} 101,3 (C-8), δ_{C} 200,8 (C-9), δ_{C} 26,7 (C-10), δ_{C} 30,1 (C-11), δ_{C} 32,4 (C-12), δ_{C} 26,3 (C-13), δ_{C} 98,7 (C-1'), δ_{C} 75,2 (C-2'), δ_{C} 78,2 (C-3'), δ_{C} 71,8 (C-4'), δ_{C} 75,3 (C-5'), δ_{C} 64,9 (C-6'), δ_{C} 127,5 (C-1''), δ_{C} 115,1 (C-2''), δ_{C} 146,9 (C-3''), δ_{C} 149,8 (C-4''), δ_{C} 116,5 (C-5''), δ_{C} 123,0 (C-6''), δ_{C} 147,3 (C-7''), δ_{C} 114,9 (C-8''), δ_{C} 169,0 (C-9'')

Bemerkungen: Die milde alkalische Hydrolyse dieser Verbindung ergab keine ausreichenden Ausbeuten für eine weitere Isolierung des unsubstituierten Glucosids (2.1.12.2, S.80). Der hohe Verlust bei der hydrolytischen Spaltung lag vermutlich an der Instabilität der Verbindung im

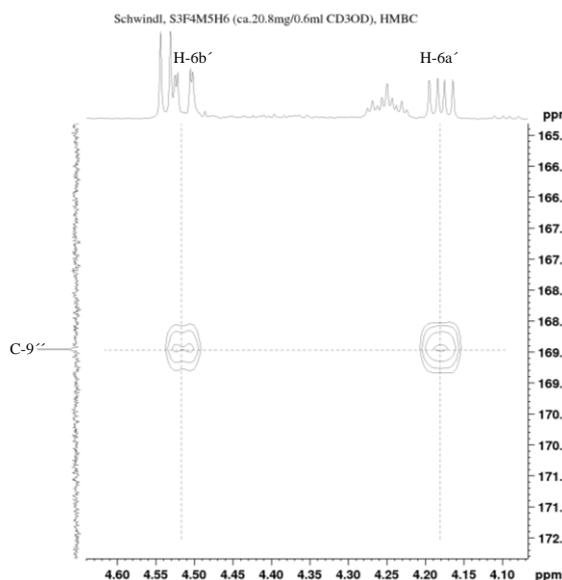


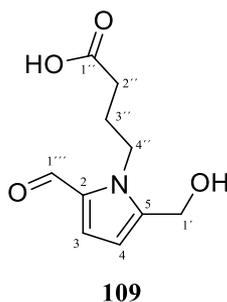
Abbildung 72 Ausschnitt aus dem HMBC Spektrum von **108**.

Alkalischen. Das NMR Spektrum von **108** ist allerdings nahezu identisch mit dem von Citrosid A (**97**, 3.2.2.4.11, S.215). Zusätzlich konnten zu den Signalen des Megastigmanglucosids noch Signale einer *E*-Kaffeensäure detektiert werden, die am C-6' der Glucose verestert ist (Abbildung 72). Da die NMR Daten des unsubstituierten Glucosids fast identisch mit Citrosid A sind, wurde die gleiche Stereochemie (3*S*, 5*R*, 7*R*) postuliert und die Verbindung als Citrosid A 6'-*O*-*E*-caffeat identifiziert und Juglanionosid K genannt.

3.2.3 Sonstige

3.2.3.1 Alkaloid

3.2.3.1.1 4-[2-Formyl-5-(hydroxymethyl)-1*H*-pyrrol-1-yl]-butansäure (**109**)



Fraktion: S3F3M5H5H3 (0,7 mg, 2.1.8.5.20, S.55)

Aussehen: weißes Pulver

UV λ_{\max} : 295 nm

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 45,1$ (c 0,09 in MeOH)

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^{-}$ m/z 210,0774 (berechnet: C₁₀H₁₂NO₄, 210,0772)

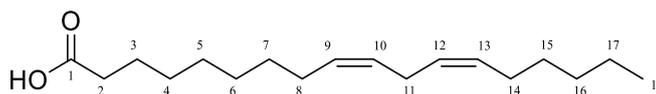
¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 6,95 (1H, d, $J = 4,0$ Hz, H-3), δ_{H} 6,24 (1H, d, $J = 4,1$ Hz, H-4), δ_{H} 4,64 (2H, s, H₂-1'), δ_{H} 1,98 (2H, dt, $J = 14,9; 7,5$ Hz, H₂-2''), δ_{H} 2,18 (2H, t, $J = 7,3$ Hz, H₂-3'), δ_{H} 4,37 (2H, t, $J = 7,7$ Hz, H₂-4'), δ_{H} 9,41 (1H, s, H-1''')

¹³C-NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): 133,4 (C-2), 126,0 (C-3), 111,4 (C-4), 144,8 (C-5), 56,3 (C-1'), 181,6 (C-1'''), 29,2 (C-2''), 35,5 (C-3'), 46,3 (C-4'), 180,8 (C-1''')

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit den Werten von Sang et al. (2002). Es variieren nur die Kopplungskonstanten des Signals von H₂-2'' (dt, $J = 14,9; 7,5$ Hz anstatt dt, $J = 7,8; 7,2$ Hz) im ¹H-NMR Spektrum.

3.2.3.2 Fettsäuren

3.2.3.2.1 Linolsäure (110)



110

Fraktionen: D1+2K7H15 (35,0 mg, 2.1.7.4.4, S.26), D1+2K8H3 (0,2 mg, 2.1.7.4.5, S.27)

Aussehen: gelbliches Öl

Negative ESI-HRMS: $[M-H]^-$ m/z 279,2339 (berechnet: C₁₈H₃₁O₂, 279,2330)

¹H-NMR (600 MHz, MeOD, 298 K): δ_{H} 2,26 (2H, t, $J = 7,4$ Hz, H₂-2), δ_{H} 1,59 (2H, quint, $J = 7,2$ Hz, H₂-3), δ_{H} 1,33 (2H, m, H₂-4), δ_{H} 1,33 (2H, m, H₂-5), δ_{H} 1,36 (2H, m, H₂-6), δ_{H} 1,28 (2H, m, H₂-7), δ_{H} 2,06 (2H, m, H₂-8), δ_{H} 5,35 (1H, m, H-9), δ_{H} 5,32 (1H, m, H-10), δ_{H} 2,77 (2H, t, $J = 6,7$ Hz, H₂-11), δ_{H} 5,32 (1H, m, H-12), δ_{H} 5,35 (1H, m, H-13), δ_{H} 2,06 (2H, m, H₂-14), δ_{H} 1,33 (2H, m, H₂-15), δ_{H} 1,30 (2H, m, H₂-16), δ_{H} 1,31 (2H, m, H₂-17), δ_{H} 0,90 (3H, t, $J = 7,1$ Hz, H₃-18)

¹³C-NMR (150 MHz, MeOD, 298 K): δ_{C} 177,7 (C-1), δ_{C} 35,0 (C-2), δ_{C} 26,1 (C-3), δ_{C} 30,2 (C-4), δ_{C} 30,3 (C-5), δ_{C} 30,5 (C-6), δ_{C} 30,7 (C-7), δ_{C} 28,2 (C-8), δ_{C} 130,9 (C-9), δ_{C} 129,1* (C-10), δ_{C} 26,5 (C-11), δ_{C} 129,0* (C-12), δ_{C} 130,9 (C-13), δ_{C} 28,2 (C-14), δ_{C} 30,2 (C-15), δ_{C} 32,7 (C-16), δ_{C} 23,6 (C-17), δ_{C} 14,4 (C-18)

*: austauschbar

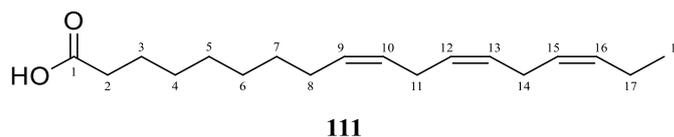
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} 2,35 (2H, t, $J = 7,5$ Hz, H₂-2), δ_{H} 1,63 (2H, quint, $J = 7,3$ Hz, H₂-3), δ_{H} 1,32 (2H, m, H₂-4), δ_{H} 1,32 (2H, m, H₂-5), δ_{H} 1,32 (2H, m, H₂-6), δ_{H} 1,32 (2H, m,

H₂-7), δ_{H} 2,05 (2H, quart, $J = 6,8$ Hz, H₂-8), δ_{H} 5,36 (1H, m, H-9), δ_{H} 5,34 (1H, m, H-10), δ_{H} 2,77 (2H, t, $J = 6,4$ Hz, H₂-11), δ_{H} 5,34 (1H, m, H-12), δ_{H} 5,36 (1H, m, H-13), δ_{H} 2,05 (2H, quart, $J = 6,8$ Hz, H₂-14), δ_{H} 1,32 (2H, m, H₂-15), δ_{H} 1,29 (2H, m, H₂-16), δ_{H} 1,30 (2H, m, H₂-17), δ_{H} 0,89 (3H, t, $J = 6,9$ Hz, H₃-18), δ_{H} 11,23 (brs, 1-OH)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{C} 179,2 (C-1), δ_{C} 33,9 (C-2), δ_{C} 24,7 (C-3), δ_{C} 29,1-29,6 (C-4), δ_{C} 29,1-29,6 (C-5), δ_{C} 29,1-29,6 (C-6), δ_{C} 29,1-29,6 (C-7), δ_{C} 27,2 (C-8), δ_{C} 130,1 (C-9), δ_{C} 128,1 (C-10), δ_{C} 25,7 (C-11), δ_{C} 127,9 (C-12), δ_{C} 130,3 (C-13), δ_{C} 27,2 (C-14), δ_{C} 29,1-29,6 (C-15), δ_{C} 31,6 (C-16), δ_{C} 22,6 (C-17), δ_{C} 14,1 (C-18)

Bemerkungen: Die ¹H-NMR Daten sind konsistent mit den Daten des National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (2003).

3.2.3.2.2 Linolensäure (111)



Fraktion: D1+2K8H2 (1,3 mg, 2.1.7.4.5, S.27)

Aussehen: gelbliches Öl

Negative ESI-HRMS: [M-H]⁻ m/z 277,2179 (berechnet: C₁₈H₂₉O₂, 277,2173)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{H} 2,35 (2H, t, $J = 7,5$ Hz, H₂-2), δ_{H} 1,63 (2H, quint, $J = 7,3$ Hz, H₂-3), δ_{H} 1,32 (2H, m, H₂-4), δ_{H} 1,32 (2H, m, H₂-5), δ_{H} 1,32 (2H, m, H₂-6), δ_{H} 1,32 (2H, m, H₂-7), δ_{H} 2,05 (2H, q, $J = 6,7$ Hz, H₂-8), δ_{H} 5,33 (1H, m, H-9), δ_{H} 5,37 (1H, m, H-10), δ_{H} 2,81 (2H, m, H₂-11), δ_{H} 5,36 (1H, m, H-12), δ_{H} 5,36 (1H, m, H-13), δ_{H} 2,81 (2H, m, H₂-14), δ_{H} 5,30 (1H, m, H-15), δ_{H} 5,39 (1H, m, H-16), δ_{H} 2,08 (2H, quint, $J = 7,1$ Hz, H₂-17), δ_{H} 0,97 (3H, t, $J = 7,5$ Hz, H₃-18)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ_{C} 180,0 (C-1), δ_{C} 34,0 (C-2), δ_{C} 24,7 (C-3), δ_{C} 29,0 (C-4), δ_{C} 29,1 (C-5), δ_{C} 29,0 (C-6), δ_{C} 29,6 (C-7), δ_{C} 27,2 (C-8), δ_{C} 127,8 (C-9), δ_{C} 130,3 (C-10), δ_{C} 25,6 (C-11), δ_{C} 128,3 (C-12), δ_{C} 128,3 (C-13), δ_{C} 25,6 (C-14), δ_{C} 127,1 (C-15), δ_{C} 132,0 (C-16), δ_{C} 20,6 (C-17), δ_{C} 14,3 (C-18)

Bemerkungen: Die NMR Daten sind konsistent mit Celik et al. (2005).

3.3 α -Glucosidase Assay

In der Literatur sind anti-diabetische Effekte für *J. regia* Extrakte (Asgary et al. 2008; Hosseini et al. 2014; Mirbadalzadeh und Shirdel 2010) und eine Hemmung der α -Glucosidaseaktivität beschrieben (Sancheti et al. 2011; Teimori et al. 2010). Im Zuge dieser Arbeit sollten verschiedene der hier generierten Extrakte und Fraktionen auf ihre α -Glucosidaseinhibierung hin untersucht werden, um aktive Inhaltsstoffe zu identifizieren und zu isolieren. Da einige Extrakte bzw. Fraktionen nicht in reinem H₂O, sondern nur unter Zugabe von DMSO löslich waren (Tabelle 2-144), musste zunächst eine Hemmung der α -Glucosidase durch die maximalen DMSO-Endkonzentrationen ausgeschlossen werden. Wie in Abbildung 73 zu sehen ist, war die Glucosidaseaktivität ab einer Endkonzentration von 0,075 % DMSO zu ca. 5 % gehemmt, was bei der Auswertung des Juglandis folium MeOH 70 % (m/m) und des DCM-Extraktes bei den jeweils höchsten Konzentrationen zu berücksichtigen war.

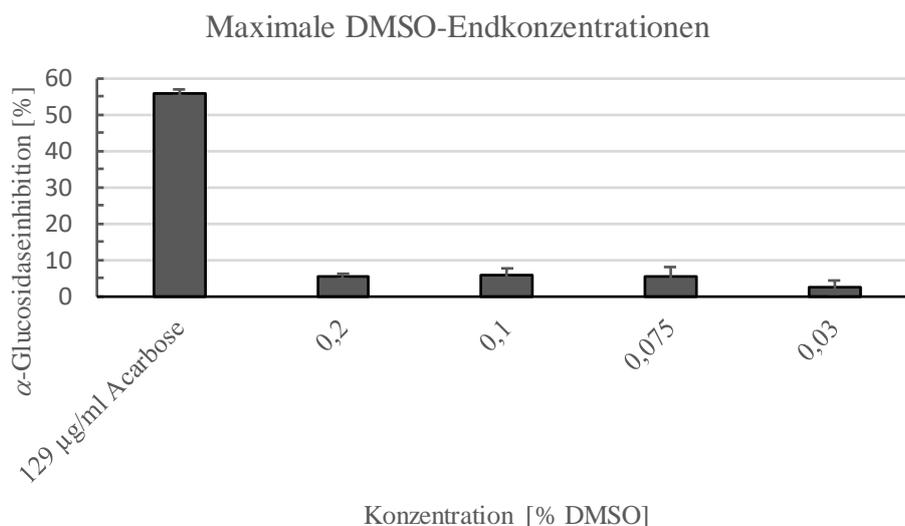


Abbildung 73 Balkendiagramm der α -Glucosidasehemmung durch verschiedene DMSO Konzentrationen und Acarbose (Positivkontrolle); n = 3 in Heptaplikaten.

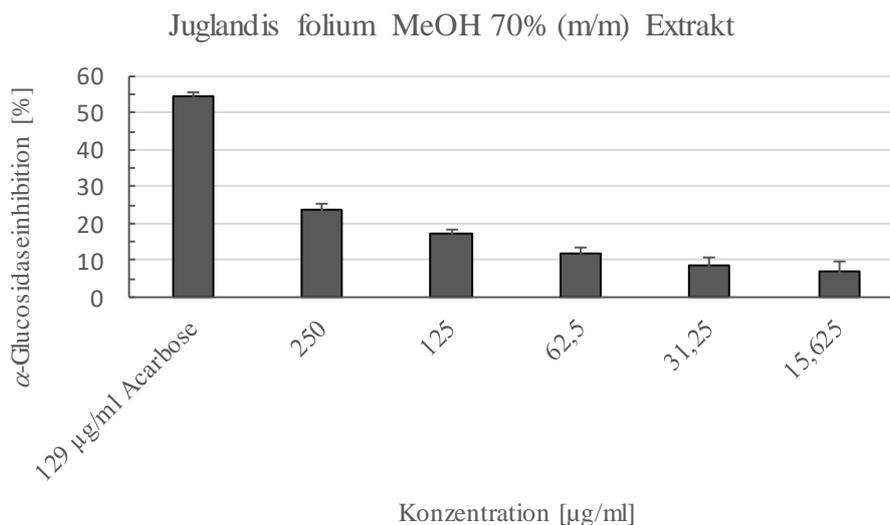


Abbildung 74 Balkendiagramm der α -Glucosidasehemmung durch verschiedene Konzentrationen des Juglandis folium MeOH 70 % (m/m) Extraktes und Acarbose (Positivkontrolle); $n = 3$ in Heptaplikaten.

Wie in Abbildung 74 zu sehen ist, war die α -Glucosidasehemmung des Juglandis folium MeOH 70 % (m/m) Extraktes konzentrationsabhängig, wobei ein IC_{50} -Wert von ca. 23,2 mg/ml berechnet wurde (Tabelle 3-1).

Im Laufe der Naturstoffisolierung wurde der MeOH-Extrakt mittels Flüssig-Flüssig Extraktion in vier Unterfraktionen mit steigender Hydrophilie (DCM, EtOAc, *n*-BuOH und H_2O) aufgetrennt (3.1.2, S.89). Diese Extrakte wurden ebenfalls auf ihre α -Glucosidasehemmung hin untersucht. Abbildung 75 und Tabelle 3-1 ist zu entnehmen, dass die stärkste Enzymhemmung durch den EtOAc-Extrakt (IC_{50} : 4,5 mg/ml) zu beobachten war. Da der EtOAc-Extrakt bei 100 μM die Lösung in den Wells stark färbte und somit die photometrisch ermittelte Enzymhemmung bei dieser Konzentration verfälschte, wurde die Regressionsanalyse nur mit den Werten der Konzentrationen bis 50 μM berechnet. Die schwächste Hemmung, mit einem IC_{50} -Wert von ca. 18,5 mg/ml, wurde für den *n*-BuOH-Extrakt ermittelt, gefolgt vom H_2O -Extrakt (IC_{50} : 14,3 mg/ml) (Abbildung 76, Tabelle 3-1). Die Enzymhemmung des DCM-Extraktes lag über den gesamten getesteten Konzentrationsbereich stets unter 10 %. Da die Hemmung keine Konzentrationsabhängigkeit aufwies, konnte für diesen Extrakt kein IC_{50} -Wert berechnet werden.

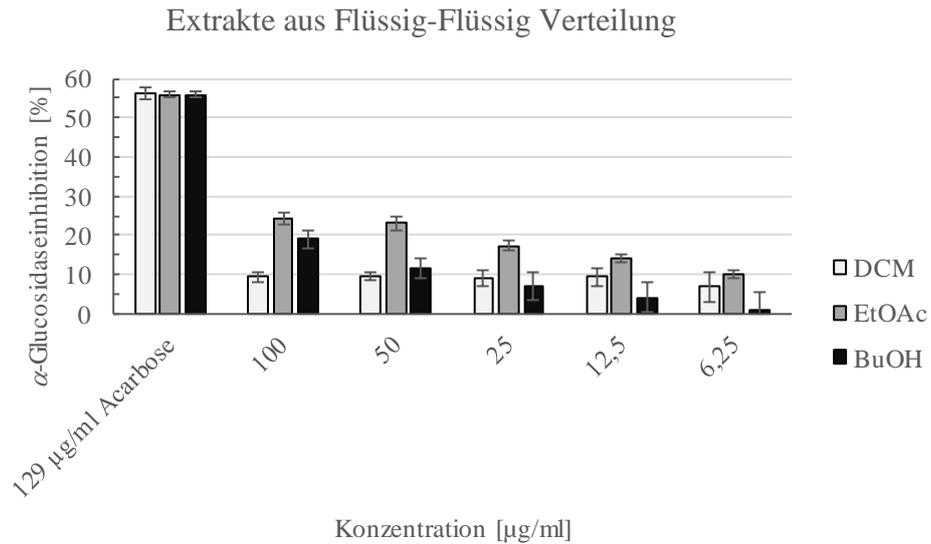


Abbildung 75 Balkendiagramm der α -Glucosidasehemmung durch verschiedene Konzentrationen der DCM-, EtOAc- und *n*-BuOH-Extrakte und Acarbose (Positivkontrolle); $n = 3$ in Heptaplikaten.

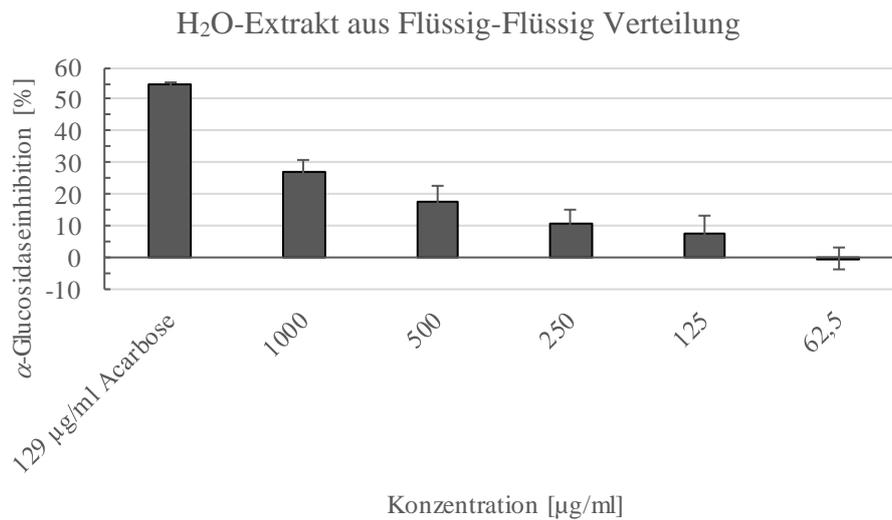


Abbildung 76 Balkendiagramm der α -Glucosidasehemmung durch verschiedene Konzentrationen des H₂O-Extraktes und Acarbose (Positivkontrolle); $n = 3$ in Heptaplikaten.

Tabelle 3-1 Gleichungen der berechneten Regressionsanalysen, deren Bestimmtheitsmaße R^2 und die daraus berechneten IC_{50} -Werte der α -Glucosidasehemmkonzentrationen der verschiedenen Extrakte.

	Juglandis folium 70 % (g/g) Extrakt	DCM	EtOAc	BuOH	H ₂ O
Regression	$y = 6,144\ln(x) - 11,766$	-	$y = 6,113\ln(x) - 1,4474$	$y = 6,2721\ln(x) - 11,633$	$y = 9,2535\ln(x) - 38,582$
Bestimmtheitsmaß	$R^2 = 0,9534$	-	$R^2 = 0,9867$	$R^2 = 0,958$	$R^2 = 0,9544$
IC_{50} [$\mu\text{g/ml}$]	23227	-	4519	18519	14369

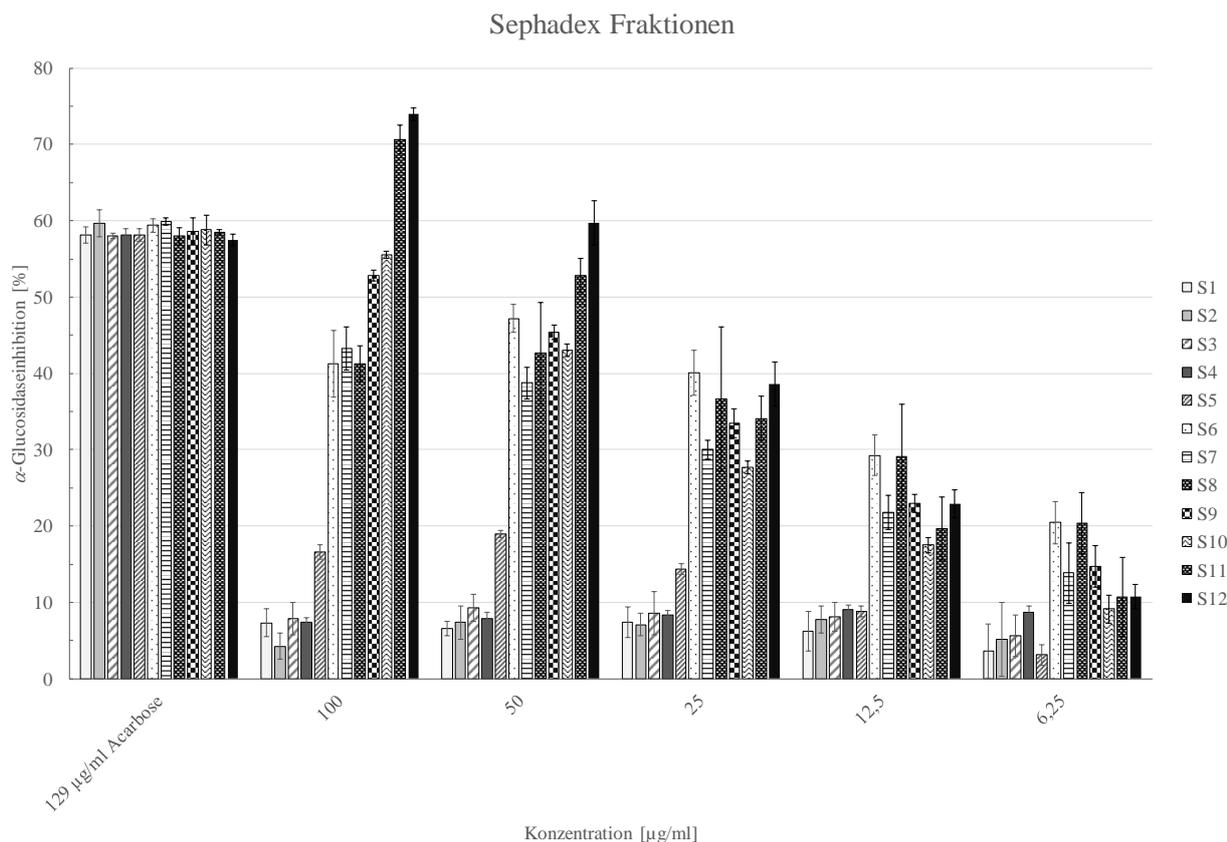


Abbildung 77 Balkendiagramm der α -Glucosidasehemmung durch verschiedene Konzentrationen der Sephadex-Fractionen S1-S12 des EtOAc-Extraktes und Acarbose (Positivkontrolle); $n = 3$ in Heptaplikaten.

Mittels GPC an Sephadex LH-20 Material wurde der EtOAc-Extrakt weiter aufgetrennt, wobei 12 Unterfraktionen (S1-12) generiert wurden (3.1.4.1, S.94). Diese Fraktionen wurden ebenfalls auf ihre α -Glucosidasehemmung hin untersucht. Dabei wurde ersichtlich, dass die ersten vier Fraktionen (S1-S4) wenig Hemmung ($<10\%$) aufwiesen, welche auch nicht konzentrationsabhängig war (Abbildung 77). Die Fraktionen S5, S6 und S8 färbten bei den höchsten Konzentrationen (100 μM) die Lösungen in den Wells, wodurch die photometrisch ermittelte Enzymhemmung vermutlich geringer ausfiel als sie in Wirklichkeit war. Aus diesem Grund wurden bei diesen Fraktionen für die IC_{50} Berechnungen nur die ermittelten Werte für die Konzentrationen bis 50 μM verwendet. S5, die Fraktion aus der hauptsächlich Flavonoid-Glykoside isoliert wurden, zeigte eine schwache Hemmung der α -Glucosidaseaktivität (IC_{50} : 2779 $\mu\text{g/ml}$), allerdings übertrafen die folgenden gerbstoffhaltigen Fraktionen S6-S12 diese bei Weitem (IC_{50} : 36-162 $\mu\text{g/ml}$, Tabelle 3-2). Die gerbstoffhaltigen Fraktionen ihren IC_{50} -Werte nach geordnet ergaben: $S7 > S8 > S9 = S10 > S6 > S11 > S12$. Wie aus dem Isolierungsteil ersichtlich ist und auch in der Literatur bereits nachgewiesen wurde, ist der Polymerisierungsgrad von Proanthocyanidinen koinzident mit der Elutionsreihenfolge an Sephadex LH-20 Material (Wei et al. 2011). Generell kann man also von einem Zusammenhang von Polymerisierungsgrad und α -

Glucosidasehemmung ausgehen. Lediglich S6 fällt aus der Reihe und ist in der Enzyminhibition zwischen S10 und S11 einzuordnen.

Tabelle 3-2 Gleichungen der berechneten Regressionsanalysen, deren Bestimmtheitsmaße R^2 und die daraus berechneten IC_{50} -Werte der α -Glucosidase-Hemmung der verschiedenen Sephadex-Fractionen.

	S5	S6	S7	S8
Regression	$y = 7,649\ln(x) - 10,656$	$y = 13,149\ln(x) - 3,5115$	$y = 10,936\ln(x) - 5,6589$	$y = 10,731\ln(x) + 1,3622$
Bestimmtheitsmaß	$R^2 = 0,9976$	$R^2 = 0,9942$	$R^2 = 0,9908$	$R^2 = 0,9931$
IC_{50} [$\mu\text{g/ml}$]	2779	59	162	93
	S9	S10	S11	S12
Regression	$y = 14,214\ln(x) - 11,882$	$y = 17,075\ln(x) - 24,377$	$y = 22,057\ln(x) - 33,42$	$y = 23,563\ln(x) - 34,677$
Bestimmtheitsmaß	$R^2 = 0,9948$	$R^2 = 0,988$	$R^2 = 0,9835$	$R^2 = 0,9925$
IC_{50} [$\mu\text{g/ml}$]	78	78	44	36

4 DISKUSSION

4.1 Chemotaxonomische Analyse der isolierten Verbindungen

Im Folgenden soll die chemotaxonomische Einordnung der im Zuge dieser Arbeit isolierten Verbindungen erörtert und deren mögliche Eignung als chemotaxonomische Marker diskutiert werden. Dazu wurde auf Scifinder® eine Literatursuche durchgeführt und diejenigen Pflanzen und Pilze zusammengetragen, in denen die Verbindung bereits nachgewiesen wurde. Um Fehler im Suchalgorithmus auszuschließen, wurden nur Literaturstellen berücksichtigt, in denen die Verbindungen eindeutig identifiziert worden sind. Veraltete Artnamen wurden auf den aktuellen wissenschaftlichen Stand gebracht und in die aktuelle Taxonomie eingeordnet (IMA 2016; Index fungorum 2019; The Plant List 2013). In den jeweiligen Literaturstellen wurde soweit möglich der untersuchte Pflanzenteil herausgesucht und mit in die Tabellen aufgenommen. Da viele Veröffentlichungen die grüne, die Walnuss umgebende Cupula als Perikarp oder „Husk“ bezeichnen, wurde dies in den Tabellen korrigiert.

Naphtochinone oder Juglone sind eine spezielle Klasse von pflanzlichen Metaboliten, die in Pflanzen und Pilzen weit verbreitet sind, und auch in Juglandaceae vorkommen (Babula et al. 2009). Wie Tabelle 4-1 1 zu entnehmen ist, wurden die hier isolierten Juglone (**1-5**) in der Familie der Juglandaceae überwiegend in *J. mandshurica* gefunden. Verbindung **3** konnte im Zuge dieser Arbeit zum ersten Mal aus *J. regia* isoliert werden. Verbindungen **1** bzw. **5** wurden außerdem noch in den Malvaceae (**1, 5**) und Proteaceae (**5**) nachgewiesen.

Alle sechs *R* Isomere **6a-11a** und zwei *S* Isomere **7b/11b** der nicht glucosidierten Tetralonderivate konnten zum ersten Mal in *J. regia* nachgewiesen werden (Tabelle 4-2). Verbindung **10a** und die mit Phenylpropanoiden bzw. mit Isopropylmalat veresterten, glucosidierten Tetralonderivate **16, 18-22** stellen eine Besonderheit dar, da sie bisher noch nicht in Pflanzen nachgewiesen wurden und somit eine potentielle chemotaxonomische Relevanz aufweisen. Die Tatsache, dass alle übrigen Tetralonderivate bereits aus *J. mandshurica* isoliert wurden, deutet auf eine enge Verwandtschaft zu *J. regia* hin. Die Substanzen **8b, 10b, 11b** und **15** wurden außerdem in *J. sigillata* nachgewiesen, was ebenfalls auf eine engere Verwandtschaft mit *J. regia* hindeutet. Substanz **8b**, 4-Hydroxy- α -tetralon (**8**), **9a/9b** und **12** wurden auch in den Familien Lythraceae, Ulmaceae, Magnoliaceae und Asteraceae nachgewiesen. Die Substanzen **6a/6b, 9a/9b, 10b** und **11a** konnten auch in Pilzen der Abteilung Ascomycota nachgewiesen werden.

Die hier isolierten Anthrachinone **23-26** wurden zum ersten Mal für die Familie der Juglandaceae beschrieben. Um auf eine mögliche chemotaxonomische Relevanz für *J. regia* zu schließen, müsste ihr Vorkommen noch in anderen *Juglans* Arten untersucht werden. Die Verbindungen **23-26** wurden bisher vor allem aus Arten der Lamiaceae und Rubiaceae isoliert (Tabelle 4-3).

Zyklische Diarylheptanoide wurden in Arten der Familien der Betulaceae, Casuarinaceae, Myricaceae und Juglandaceae – alle aus der Ordnung Fagales - nachgewiesen. Des Weiteren wurden sie auch in den Sapindales (Aceraceae und Burseraceae) gefunden (Keserü, G. M. und Nógrádi 1995; Kubitzki et al. 1993). Die hier isolierten zyklischen Diarylheptanoide scheinen eher typisch für Fagales - vor allem für Juglandaceae - zu sein. Die Verbindungen **28-29** wurden bisher innerhalb der Gattung *Juglans* in *J. mandshurica* und *J. sigillata* gefunden, was wieder auf eine engere Verwandtschaft dieser drei Arten hindeuten könnte (Tabelle 4-4). Die Diarylheptanoide **29-30** konnten zum ersten Mal für *J. regia* isoliert werden. Da **27** bisher nicht beschrieben ist, könnte es sich hierbei um einen wichtigen chemotaxonomischen Marker für *J. regia* handeln.

Flavonoide sind in Pflanzen weit verbreitet und es ist schwierig, auf deren Basis eine chemotaxonomische Relevanz abzuleiten. Es bleibt lediglich zu erwähnen, dass im Zuge dieser Arbeit die Verbindungen **35b, 36, 38-40, 42, 43** und **51** zum ersten Mal für die Juglandaceae und **45** für die Gattung *Juglans* beschrieben wurden (Tabelle 4-5). Dabei handelte es sich bei **40** und **43** um neue Verbindungen, wovon die acetylierte Verbindung **43** möglicherweise doch chemotaxonomisch relevant sein könnte.

Oligomere Proanthocyanidine sind im Pflanzenreich ebenfalls weit verbreitet, was es auch hier schwierig macht eine chemotaxonomische Relevanz abzuleiten (Tabelle 4-6). Die Verbindungen **55, 56, 60** und **62** wurden bereits mittels ESI-MS/MS in *J. regia* nachgewiesen. Die Verbindungen **57-59, 61** und **63** konnten im Zuge dieser Arbeit zum ersten Mal für Juglandaceae beschrieben werden.

Die Phenylpropanoide und Phenylpropanoidglykoside (**64-71**) sind, mit Ausnahme von Verbindung **65**, welche bisher nur in *Chloranthus spicatus* isoliert wurde, in vielen Pflanzenfamilien nachgewiesen worden und somit als chemotaxonomische Marker nicht geeignet (Tabelle 4-7). Dennoch konnten die Verbindungen **64-67** zum ersten Mal für Juglandaceae beschrieben werden.

Das Neolignan **72** ist in Pflanzen weit verbreitet, wohingegen die Neolignane **73** und **74** bisher nur in Ranunculaceae und Lamiaceae bzw. Clusiaceae, Lauraceae und in Wein (Riesling) gefunden wurden. Alle drei Neolignane wurden hier zum ersten Mal für Juglandaceae beschrieben (Tabelle 4-8).

Alle hier isolierten phenolischen ascorbigenen Verbindungen **75-78** wurden zum ersten Mal in Juglandaceae gefunden. Dabei handelte es sich bei **75** um eine neue und bei **78** um eine aus Synthesearbeiten bekannte, allerdings noch nie aus Pflanzen isolierte Verbindung (Tabelle 4-9).

Die Verbindung **79** konnte bisher nur aus zwei Arten isoliert werden und ist hier zum ersten Mal für Juglandaceae beschrieben (Tabelle 4-10). Die Verbindungen **80-82** wurden bereits in vielen Pflanzenfamilien nachgewiesen, allerdings konnte **82** hier zum ersten Mal aus einer Juglandaceae isoliert werden.

Die Terpene **83-86** wurden schon in vielen Pflanzen nachgewiesen und sind somit chemotaxonomisch irrelevant (Tabelle 4-11).

Die Apocarotinoide **87, 88** und **92** konnten bereits in *J. regia* und anderen *Juglans* Arten nachgewiesen werden (Tabelle 4-12). Die Verbindungen **89-91** und **93-98** wurden hier das erste Mal für Juglandaceae beschrieben. Da die Apocarotinoide **87-98** für viele Pflanzenfamilien beschrieben sind, sollten sie als chemotaxonomische Marker weniger in Betracht gezogen werden. Allerdings wurden die mit Phenylpropanoiden und Benzoesäure veresterten Apocarotinoidglucoside **99-108** hier zum ersten Mal beschrieben und könnten spezifisch für *J. regia* sein. Dies müsste durch genauere Untersuchungen von anderen *Juglans* Arten noch bestätigt werden.

Bei der Verbindung **109** handelt es sich um den ersten Nachweis eines Alkaloids in den Juglandaceae (Tabelle 4-13). Ob es sich hierbei um einen spezifischen Marker von *J. regia* handelt, oder ob diese Minorverbindung lediglich in anderen *Juglans* Arten übersehen wurde, ist eine höchst spannende Fragestellung und sollte Teil weiterer Untersuchungen sein.

Die beiden Fettsäuren **110** und **111** sind in Pflanzen weit verbreitet und somit ist eine chemotaxonomische Relevanz auszuschließen (Tabelle 4-13).

Zusammenfassend kann man sagen, dass die chemotaxonomische Auswertung der Naphtochinone, Tetralone und Diarylheptanoide die besten Hinweise auf evolutionäre Beziehungen innerhalb der Gattung *Juglans* ergibt. Dadurch, dass viele Verbindungen vor allem in *J. regia* (Sektion *Juglans*), *J. sigillata* (Sektion *Juglans*) und *J. mandshurica* (Sektion *Cardiocaryon*) gefunden wurden, liegt eine engere Verwandtschaft dieser Arten nahe. Diese Beobachtung deckt sich - vor allem für *J. regia* und *J. sigillata* - mit phylogenetischen Untersuchungen nicht-codierender Abschnitte bzw. der gesamten Chloroplasten-DNA von verschiedenen *Juglans* Arten (Aradhya et al. 2007; Dong et al. 2017). Dabei konnte gezeigt werden, dass *J. regia* und *J. sigillata* eine monophyletische Gruppe bilden und somit am engsten

miteinander verwandt sind. Untersuchungen von Populationen in China ergaben, dass *J. sigillata* als Ökotyp von *J. regia* betrachtet werden kann (Yuan et al. 2018). Auch die hier ermittelten vielfachen Übereinstimmungen an Inhaltsstoffen zwischen *J. regia* und *J. mandshurica* aus den Sektionen *Juglans* bzw. *Cardiocaryon* decken sich mit neueren phylogenetischen Untersuchungen (Aradhya et al. 2005; Aradhya et al. 2007; Dong et al. 2017). Es wurde in der Literatur stets kontrovers diskutiert, ob die Sektionen *Rhysocaryon* und *Cardiocaryon* einen gemeinsamen Vorfahren nach einer Divergenz von der ursprünglichen Sektion *Juglans* aufweisen, oder ob die Auseinanderentwicklung zeitlich getrennt vonstattenging (Aradhya et al. 2005; Aradhya et al. 2007). Neuere Untersuchungen gehen von einer zeitlich getrennten Entstehung aus. So wurde die Sektion *Juglans* als älteste Sektion beschrieben, von der sich zuerst die Sektion *Rhysocaryon* (vor ca. 47,61 Mio. Jahren) gefolgt von Sektion *Cardiocaryon* (vor ca. 44,77 Mio. Jahren) abspaltete (Aradhya et al. 2007; Dong et al. 2017). Somit sollten Vertreter der Sektionen *Juglans* und *Cardiocaryon* - im Gegensatz zu Arten der Sektion *Rhysocaryon* - am meisten Gemeinsamkeiten aufweisen.

Trotz der hier gezeigten Hinweise auf die verschiedenen gemeinsamen Inhaltsstoffe der Arten *J. regia*, *J. sigillata* und *J. mandshurica* kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese Verbindungen nicht auch in anderen Vertretern der unterschiedlichen Sektionen vorhanden sein können. Eine intensive Untersuchung möglichst vieler *Juglans* Arten bezüglich ihrer sekundären Metaboliten ist somit unumgänglich, um die hier generierten Ergebnisse in einen größeren Kontext zu stellen. Vor allem die hier isolierten 22 neuen Verbindungen, die noch nicht in Pflanzen gefunden wurden, die 38 zum ersten Mal für Juglandaceae beschriebenen Metaboliten sowie eine Verbindung, die zum ersten Mal für die Gattung *Juglans* beschrieben wurde, stellen ein großes Spektrum an Verbindungen dar, die beispielsweise durch MS/MS-Analysen in anderen Arten gesucht werden können.

Tabelle 4-1 Liste der Pflanzenarten und deren taxonomische Einordnung in denen die hier isolierten Verbindungen (Juglone) bereits nachgewiesen wurden.

#	Art	Gattung	Familie	Ordnung	Pflanzenteil	Literatur
1	<i>C. cathayensis</i> Sarg.	<i>Carya</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Xiang et al. 2016)
	<i>E. roxburghiana</i> Wall.	<i>Engelhardia</i>	Juglandaceae	Fagales	Wurzel	(Lin et al. 2005)
	<i>J. mandshurica</i> Maxim.	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Wurzel	(Li et al. 2003a)
					Wurzelrinde	(Yu et al. 2011)
					Zweige und Rinde	(Jang et al. 2018)
	<i>J. regia</i> L.	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Samenschale	(Liu 2012)
	<i>L. hirsuta</i> (Lam.) Diels	<i>Lomatia</i>	Proteaceae	Proteales	Blätter	(Simonsen et al. 2006)
<i>P. heterophyllum</i> Hance	<i>Pterospermum</i>	Malvaceae	Malvales	Wurzel	(Li et al. 2009)	
2	<i>C. cathayensis</i>	<i>Carya</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Xiang et al. 2016)
	<i>E. roxburghiana</i>	<i>Engelhardia</i>	Juglandaceae	Fagales	Wurzel	(Lin et al. 2005)
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Tsasi et al. 2016)
					Rinde	(Lee et al. 2016)
<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Pericarp	(Zhou et al. 2014a)	
				Wurzelrinde	(Yu et al. 2011)	
3	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Zhou et al. 2015)
					Wurzel	(Joe et al. 1996)
4	<i>J. major</i> (Torr.) A. Heller	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht, Kallus	(Müller und Leistner 1978)
	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Han et al. 2007)
					Frucht	(Müller und Leistner 1978)
	<i>J. microcarpa</i> Berland.	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Kallus	(Müller und Leistner 1978)
	<i>J. nigra</i> L.	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Müller und Leistner 1978)
<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Müller und Leistner 1978)	
5	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Zhou et al. 2015)
					Rinde	(Yao et al. 2014)
					Wurzel	(Li et al. 2003a)
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Wurzel	(Son 1995)
					Blätter	(Ellendorff et al. 2015)
	<i>L. tasmanica</i> W.M.Curtis	<i>Lomatia</i>	Proteaceae	Proteales	Blätter	(Deans et al. 2018)
Frucht					(Grace et al. 2014)	
<i>L. polymorpha</i> R.Br.	<i>Lomatia</i>	Proteaceae	Proteales	Blätter	(Deans et al. 2018)	

Tabelle 4-2 Liste der Pflanzenarten bzw. Pilze und deren taxonomische Einordnung in denen die hier isolierten Verbindungen (Tetralone) bereits nachgewiesen wurden; (8): 4-Hydroxy- α -tetralon; * falls Pilz übergeordnete Abteilung in Klammern.

#	Art	Gattung	Familie	Ordnung	Pflanzenteil o. *	Literatur
6a	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Machida et al. 2005)
	-	<i>Xylariaceae</i>	Xylariaceae	Xylariales	Fungus (Ascomycota)	(Nong et al. 2013)
6b	<i>C. eugeniae</i> (Nutman & F.M. Roberts) G.C. Adams & Rossman	<i>Cytospora</i>	Valsaceae	Valsaceae	Fungus (Ascomycota)	(Sadorn et al. 2018)
	<i>E. roxburghiana</i>	<i>Engelhardia</i>	Juglandaceae	Fagales	Wurzel	(Lin et al. 2005)
	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula Frucht	(Zhou et al. 2015) (Machida et al. 2005)
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Rinde	(Lee et al. 2016)
					Cupula	(Du et al. 2014)
7a	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Machida et al. 2005)
7b	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Machida et al. 2005)
7	<i>E. roxburghiana</i>	<i>Engelhardia</i>	Juglandaceae	Fagales	Wurzel	(Wu et al. 2007)
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Tsasi et al. 2016)
					Cupula	(Liu et al. 2008a)
8a	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Machida et al. 2005)
8b	<i>E. roxburghiana</i>	<i>Engelhardia</i>	Juglandaceae	Fagales	Wurzel	(Lin et al. 2005)
	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Yang et al. 2018)
					Wurzel	(Li et al. 2003b)
					Frucht	(Machida et al. 2005)
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Du et al. 2014)
	<i>J. sigillata</i> Dode	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Liu et al. 2010)
	<i>L. inermis</i> L.	<i>Lawsonia</i>	Lythraceae	Myrtales	Stamm	(Liou et al. 2013)
	8	<i>A. baccifera</i> L.	<i>Ammannia</i>	Lythraceae	Myrtales	?
<i>A. edentula</i> Kuhlms.		<i>Ampelocera</i>	Ulmaceae	Rosales	Rinde	(Fournet et al. 1994)
<i>A. multiflora</i> Roxb.		<i>Ammannia</i>	Lythraceae	Myrtales	?	(Upadhyay et al. 2012)
9a	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Chen et al. 2015)
					Frucht	(Machida et al. 2005)
	<i>M. obovata</i> Thunb.	<i>Magnolia</i>	Magnoliaceae	Magnoliales	Rinde	(Min et al. 2008)
9b	-	<i>Xylariaceae</i>	Xylariaceae	Xylariales	Fungus (Ascomycota)	(Nong et al. 2013)
	<i>A. rupestris</i> L.	<i>Artemisia</i>	Asteraceae	Asterales	ganze Pflanze	(Xie et al. 2013)
	<i>B. fabae</i> Sardiña	<i>Botrytis</i>	Sclerotiniaceae	Helotiales	Fungus (Ascomycota)	(Cimmino et al. 2011)
	<i>C. cathayensis</i>	<i>Carya</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Xiang et al. 2016)
	<i>E. roxburghiana</i>	<i>Engelhardia</i>	Juglandaceae	Fagales	Wurzel	(Lin et al. 2005)
					Stamm	(Wu et al. 2012)
	<i>G. graminis</i> (Fuckel) U. Braun, C. Nakash., Videira & Crous	<i>Graminopas-salora</i>	Mycosphaerellac-eae	Capnodiales	Fungus (Ascomycota)	(Tabuchi et al. 1994)

	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Wurzel	(Li et al. 2003b)
					Frucht	(Machida et al. 2005)
					Cupula	(Li et al. 2008b)
					Rinde	(Yao et al. 2014)
					Cupula	(Zhou et al. 2015)
					Blätter	(Yao et al. 2015)
	<i>J. nigra</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Lal et al. 2011)
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Rinde	(Talapatra et al. 1988)
					Cupula	(Liu et al. 2008a)
					Blätter	(Salimi et al. 2014)
	<i>S. sclerotiorum</i> (Lib.) de Bary	<i>Sclerotinia</i>	Sclerotiniaceae	Helotiales	Fungus (Ascomycota)	(Morita und Aoki 1974)
	<i>T. diversus</i> (Raper & Fennell) Samson, Yilmaz & Frisvad	<i>Talaromyces</i>	Aspergillaceae	Eurotiales	Fungus (Ascomycota)	(Fujimoto et al. 1986)
	<i>T. dryina</i> (Sacc.) B. Sutton	<i>Tubakia</i>	Melanconidaceae	Diaporthales	Fungus (Ascomycota)	(Venkatasubbaiah und Chilton 1992)
	<i>T. farfara</i> L.	<i>Tussilago</i>	Asteraceae	Asterales	Blütenknospen	(Yang et al. 2017)
	-	<i>Discula</i>	Gnomoniaceae	Diaporthales	Fungus (Ascomycota)	(Venkatasubbaiah und Chilton 1991)
10a	Bisher nicht nachgewiesen in Pflanzen					
10b	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Liu et al. 2004b)
					Cupula	(Yang et al. 2018)
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Li et al. 2008a)
	<i>J. sigillata</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Liu et al. 2010)
	<i>S. sclerotiorum</i>	<i>Sclerotinia</i>	Sclerotiniaceae	Helotiales	Fungus (Ascomycota)	(Suzuki et al. 1968)
	<i>T. diversus</i>	<i>Talaromyces</i>	Aspergillaceae	Eurotiales	Fungus (Ascomycota)	(Fujimoto et al. 1986)
11a	<i>B. fabae</i>	<i>Botrytis</i>	Sclerotiniaceae	Helotiales	Fungus (Ascomycota)	(Cimmino et al. 2011)
	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Yang et al. 2018)
11b	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Liu et al. 2004b)
					Frucht	(Liu et al. 2004a)
	<i>J. sigillata</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Liu et al. 2010)
11	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Liu et al. 2008a)
12	<i>A. baccifera</i> L.	<i>Ammannia</i>	Lythraceae	Myrtales	ganze Pflanze	(Upadhyay et al. 2013a)
	<i>A. multiflora</i> Roxb.	<i>Ammannia</i>	Lythraceae	Myrtales	ganze Pflanze	(Upadhyay et al. 2013a)
	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Zhou et al. 2018)
					Frucht	(Liu et al. 2004a)
					Cupula	(Zhou et al. 2015)
13	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Liu et al. 2004a)
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Blüte	(Luo et al. 2012)
	<i>J. sigillata</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Liu et al. 2010)
14	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Liu et al. 2004a)
					Cupula	(Zhou et al. 2015)
15	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Liu et al. 2004a)
					Cupula	(Wang et al. 2019a)
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Testa	(Le Cai et al. 2012)
	<i>J. sigillata</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Perikarp	(Peng et al. 2013)
16	Neue Verbindung					
17	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Zhou et al. 2015)
18	Neue Verbindung					

19	Neue Verbindung
20	Neue Verbindung
21	Neue Verbindung
22	Neue Verbindung

Tabelle 4-3 Liste der Pflanzenarten bzw. Pilze und deren taxonomische Einordnung in denen die hier isolierten Verbindungen (Anthrachinone) bereits nachgewiesen wurden; * falls Pilz übergeordnete Abteilung in Klammern; † neu für Juglandaceae.

#	Art	Gattung	Familie	Ordnung	Pflanzenteil o. *	Literatur
23†	<i>S. aggregata</i> (Ker Gawl.) Wiehler	<i>Sinningia</i>	Gesneriaceae	Lamiales	Wurzelknolle	(Verdan et al. 2015)
	<i>T. grandis</i> L.f.	<i>Tectona</i>	Lamiaceae	Lamiales	Kernholz	(Ismayati et al. 2016)
	<i>P. tetrandra</i> subsp. <i>malayana</i> (Ridl.) J.T. Johanss.	<i>Prismatomeris</i>	Rubiaceae	Gentianales	Wurzel	(Chien et al. 2015)
	<i>R. oncotricha</i> Hand.-Mazz.	<i>Rubia</i>	Rubiaceae	Gentianales	Wurzel	(Itokawa et al. 1991)
	<i>R. tinctorum</i> L.	<i>Rubia</i>	Rubiaceae	Gentianales	Wurzel	(Sato et al. 1992)
24†	<i>R. cordifolia</i> L.	<i>Rubia</i>	Rubiaceae	Gentianales	Wurzel	(Liu et al. 2008b)
	<i>C. calisaya</i> Wedd.	<i>Cinchona</i>	Rubiaceae	Gentianales	Zellsuspension	(Robins et al. 1986)
	<i>R. emodi</i> Wall.	<i>Rheum</i>	Polygonaceae	Caryophyllales	Rhizom	(Aslam et al. 2014)
	<i>T. grandis</i> L.f.	<i>Tectona</i>	Lamiaceae	Lamiales	Blätter	(Shahid-UI-Islam et al. 2018)
25†	<i>B. buxifolia</i> L.	<i>Barleria</i>	Acanthaceae	Lamiales	Fungus (Ascomycota) Wurzel	(Yu et al. 2015)
	<i>T. grandis</i> L.f.	<i>Tectona</i>	Lamiaceae	Lamiales	Wurzel	(Gopalakrishnan et al. 1984)
26†	<i>H. impetiginosus</i> (Mart. ex DC.) Mattos	<i>Handroanthus</i>	Bignoniaceae	Lamiales	Kernholz	(Vyas et al. 2018)
	<i>M. citrifolia</i> L.	<i>Morinda</i>	Rubiaceae	Gentianales	Kernholz	(Burnett und Thomson 1967)
	<i>M. longissima</i> Y.Z.Ruan	<i>Morinda</i>	Rubiaceae	Gentianales	Wurzel	(Deng et al. 2007)
	<i>Z. armatum</i> DC.	<i>Zanthoxylum</i>	Rutaceae	Sapindales	Wurzel	(Nguyen et al. 2017)
	<i>R. cordifolia</i> L.	<i>Rubia</i>	Rubiaceae	Gentianales	Samen	(Akhtar et al. 2009)
	<i>R. cordifolia</i> L.	<i>Rubia</i>	Rubiaceae	Gentianales	Wurzel	(Liu et al. 2008b)

Tabelle 4-4 Liste der Pflanzenarten und deren taxonomische Einordnung in denen die hier isolierten Verbindungen (Diarylheptanoide) bereits nachgewiesen wurden.

#	Art	Gattung	Familie	Ordnung	Pflanzenteil	Literatur	
27	Neue Verbindung						
28	<i>A. hirsuta</i>	<i>Alnus</i>	Betulaceae	Fagales	Rinde	(Jin et al. 2007a)	
	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Zweige und Rinde	(Jang et al. 2018)	
					Cupula	(Li et al. 2008b)	
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Zweige und Blätter	(Yang et al. 2011)	
					Cupula	(Li et al. 2008a)	
					Cupula	(Liu et al. 2008a)	
					Cupula	(Liu et al. 2007)	
	<i>J. sigillata</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Liang et al. 2017)	
	29	<i>E. roxburghiana</i>	<i>Engelhardia</i>	Juglandaceae	Fagales	Stamm	(Wu et al. 2012)
		<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Zhou et al. 2014a)
	<i>J. sigillata</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Liang et al. 2017)	
	<i>P. tonkinensis</i>	<i>Pterocarya</i>	Juglandaceae	Fagales	unbekannt	(Liu et al. 2005)	
30	<i>A. hirsuta</i>	<i>Alnus</i>	Betulaceae	Fagales	Rinde	(Jin et al. 2007b)	
	<i>C. cathayensis</i>	<i>Carya</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Xiang et al. 2016)	
	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Li et al. 2017)	
					Blätter	(Yao et al. 2015)	
					Rinde	(Zhang et al. 2012)	
	<i>J. sigillata</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Liang et al. 2017)	
	<i>M. gale</i> L.	<i>Myrica</i>	Myricaceae	Fagales	Zweige	(Moriyama et al. 1997)	
	<i>M. nana</i> A. Chev.	<i>Myrica</i>	Myricaceae	Fagales	Wurzel	(Wang et al. 2008)	
	<i>P. tonkinensis</i>	<i>Pterocarya</i>	Juglandaceae	Fagales	unbekannt	(Liu et al. 2005)	

Tabelle 4-5 Liste der Pflanzenarten und deren taxonomische Einordnung in denen die hier isolierten Verbindungen (Flavonoide) bereits nachgewiesen wurden; † neu für Juglandaceae; ; †† neu für *Juglans*.

#	Art	Gattung	Familie	Ordnung	Pflanzenteil	Literatur
Flavan-3-ole						
31	weit verbreitet <i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Figueroa et al. 2016)
	<i>P. strobilacea</i> Siebold & Zucc.	<i>Platycarya</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht und Rinde	(Tanaka et al. 1993)
32	weit verbreitet <i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Blätter Cupula	(An et al. 2005a) (Stampar et al. 2006)
33	weit verbreitet <i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Stampar et al. 2006)
34	weit verbreitet <i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Anjum et al. 2017)
	<i>P. strobilacea</i>	<i>Platycarya</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht und Rinde	(Tanaka et al. 1993)
Flavanone						
35a	weit verbreitet <i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Rinde Rinde	(Lee et al. 2016) (Sasaki 1965)
35b †	weit verbreitet					
35	<i>J. nigra</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Rinde	(Gupta et al. 1972)
36 †	weit verbreitet					
Flavanonole						
37	weit verbreitet <i>J. mandshurica</i> <i>J. nigra</i> <i>J. regia</i>	<i>Juglans</i> <i>Juglans</i> <i>Juglans</i>	Juglandaceae Juglandaceae Juglandaceae	Fagales Fagales Fagales	Rinde Cupula Frucht Blätter	(Min et al. 2000) (Lal et al. 2011) (Zhao et al. 2017) (Santos et al. 2013)
38 †	<i>J. sigillata</i> <i>A. hierochuntica</i>	<i>Juglans</i> <i>Anastatica</i>	Juglandaceae Brassicaceae	Fagales Brassicales	Perikarp ganze Pflanze	(Peng et al. 2013) (Yoshikawa et al. 2003)
	<i>N. nucifera</i> <i>T. vernicifluum</i> (Stokes) F.A. Barkley	<i>Nelumbo</i> <i>Toxicodendron</i>	Nelumbonaceae Anacardiaceae	Proteales Sapindales	Blätter Rinde	(Ahn et al. 2013) (Kim et al. 2015a)
39 †	<i>C. × sinaica</i> Boiss. <i>P. elliptica</i> Nutt.	<i>Crataegus</i> <i>Pyrola</i>	Rosaceae Ericaceae	Rosales Ericales	Blätter ganze Pflanze	(Shahat et al. 1998) (Bergeron et al. 1998)
	<i>T. jasminoides</i> (Lindl.) Lem.	<i>Trachelospermum</i>	Apocynaceae	Gentianales	Blätter	(Hosoi et al. 2006)
40	Neue Verbindung					
41	<i>Fragaria x ananassa</i> Duch. cv. Reikov <i>J. regia</i> <i>R. canina</i> L.	<i>Juglans</i> <i>Rosa</i>	Juglandaceae Rosaceae	Fagales Rosales	Wurzel Septum Frucht	(Ishimaru et al. 1995) (Zhao et al. 2017) (Fujii und Saito 2014)
	<i>R. laxiflora</i> Meisn.	<i>Ruprechtia</i>	Polygonaceae	Caryophyllales	Blätter	(Abreu et al. 2011)
42 †	<i>C. × sinaica</i> Boiss. <i>C. obtusa</i> (Siebold & Zucc.) Endl. <i>E. japonica</i> Thunb. <i>F. sylvatica</i> L	<i>Crataegus</i> <i>Chamaecyparis</i> <i>Eurya</i> <i>Fagus</i>	Rosaceae Cupressaceae Pentaphragaceae Fagaceae	Rosales Coniferales Ericales Fagales	Blätter Blätter und Zweige Stamm Rinde	(Shahat et al. 1998) (Zhang et al. 2013) (Yang Kuo et al. 2013) (Dübeler et al. 1997)

#	Art	Gattung	Familie	Ordnung	Pflanzenteil	Literatur
	<i>R. canina</i> L.	<i>Rosa</i>	Rosaceae	Rosales	Frucht	(Fujii und Saito 2014)
43	u.v.m. aber Stereochemie nicht eindeutig bestimmt Neue Verbindung					
Flavonole						
44	weit verbreitet					
	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Blätter	(Sun et al. 2011)
45††	weit verbreitet					
	<i>C. illinoensis</i> (Wangenh.) K.Koch	<i>Carya</i>	Juglandaceae	Fagales	Blätter	(Ayoub 2007)
46	weit verbreitet					
	<i>C. illinoensis</i>	<i>Carya</i>	Juglandaceae	Fagales	Blätter	(Ayoub 2007)
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Blätter	(Pitschmann et al. 2014)
47	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Blätter	(Sun et al. 2011)
	weit verbreitet					
	<i>C. illinoensis</i> (Wangenh.) K.Koch	<i>Carya</i>	Juglandaceae	Fagales	Blätter	(Ayoub 2007)
48	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Blüte	(Zhao et al. 2013)
	weit verbreitet					
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Blätter	(Pitschmann et al. 2014)
					Blüte	(Zhao et al. 2013)
					Blätter	(An et al. 2005a)
49	weit verbreitet					
	<i>C. illinoensis</i> (Wangenh.) K.Koch	<i>Carya</i>	Juglandaceae	Fagales	Blätter	(Ayoub 2007)
	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Rinde	(Hou et al. 2017)
					Rinde	(Min et al. 2002)
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Rinde	(Lee et al. 2016)
					Blätter	(Pitschmann et al. 2014)
					Blätter	(An et al. 2005a)
50	weit verbreitet					
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Blüte	(Zhao et al. 2013)
51†	weit verbreitet					
52	<i>C. paliurus</i> (Batalin) Iljinsk	<i>Cyclocarya</i>	Juglandaceae	Fagales	Blätter	(Wu et al. 2014)
	<i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Rinde	(Hou et al. 2017)
					Rinde	(Min et al. 2003)
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Rinde	(Lee et al. 2016)
	<i>J. sigillata</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Kernholz	(Hu et al. 2017)
53	weit verbreitet					
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Blüte	(Yan et al. 2019)
54	weit verbreitet					
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Blätter	(Pitschmann et al. 2014)
					Blüte	(Zhao et al. 2013)

Tabelle 4-6 Liste der Pflanzenarten und deren taxonomische Einordnung in denen die hier isolierten Verbindungen (oligomere Proanthocyanidine) bereits nachgewiesen wurden; † neu für Juglandaceae.

#	Art	Gattung	Familie	Ordnung	Pflanzenteil	Literatur
55	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Bittner et al. 2013)
56	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Bittner et al. 2013)
57†	weit verbreitet					
58†	weit verbreitet					
59†	weit verbreitet					
60	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Bittner et al. 2013)
61†	weit verbreitet					
62	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Bittner et al. 2013)
63†	weit verbreitet					

Tabelle 4-7 Liste der Pflanzenarten und deren taxonomische Einordnung in denen die hier isolierten Verbindungen (Phenylpropanoide) bereits nachgewiesen wurden; † neu für Juglandaceae.

#	Art	Gattung	Familie	Ordnung	Pflanzenteil	Literatur
64†	weit verbreitet					
65†	<i>C. spicatus</i> (Thunb.) Makino	<i>Chloranthus</i>	Chloranthaceae	Chloranthales	Blätter	(Wang et al. 2016a)
66†	weit verbreitet					
67†	weit verbreitet					
68	weit verbreitet					
69	weit verbreitet					
70	weit verbreitet					
71a/71b	weit verbreitet					

Tabelle 4-8 Liste der Pflanzenarten und deren taxonomische Einordnung in denen die hier isolierten Verbindungen (Neolignane) bereits nachgewiesen wurden; † neu für Juglandaceae.

#	Art	Gattung	Familie	Ordnung	Pflanzenteil	Literatur
72†	weit verbreitet					
73†	<i>P. cernua</i> (Thunb.) Bercht. ex J. Presl	<i>Pulsatilla</i>	Ranunculaceae	Ranunculales	Wurzel	(Lee et al. 2014)
	<i>I. japonicus</i> (Burm.f.) H.Hara	<i>Isodon</i>	Lamiaceae	Lamiales	oberirdische Teile	(Matsumoto et al. 2017)
74†	<i>Garcinia</i> × <i>mangostana</i> L.	<i>Garcinia</i>	Clusiaceae	Malpighiales	Perikarp	(Tran et al. 2016)
	<i>C. subavenium</i> Miq.	<i>Cinnamomum</i>	Lauraceae	Lurales	Blätter	(Lin und Lee 2012)
	<i>V. vinifera</i> L.	<i>Vitis</i>	Vitaceae	Vitales	Wein (Riesling)	(Baderschneider und Winterhalter 2001)

Tabelle 4-9 Liste der Pflanzenarten und deren taxonomische Einordnung in denen die hier isolierten Verbindungen (phenolische Ascorbigene) bereits nachgewiesen wurden; * ohne Berücksichtigung der Stereochemie; ** Phenolanalagon von (78) und deren Glykoside; † neu für Juglandaceae.

#	Art	Gattung	Familie	Ordnung	Pflanzenteil	Literatur
75†	Neue Verbindung					
76**†	<i>L. juncea</i> var. <i>sericea</i> (Thunb.) Lace & Hauech	<i>Lespedeza</i>	Fabaceae	Fabales	oberidische Teile	(Jiang et al. 2016)
	<i>G. senegalensis</i> (Lam.) Loes.	<i>Gymnosporia</i>	Celastraceae	Celastrales	Blätter	(Okoye et al. 2014)*
	<i>P. chinensis</i> (L.) H. Gross	<i>Persicaria</i>	Polygonaceae	Caryophyllales	Kraut	(Zheng et al. 2018)*
77†		<i>Leucadendron</i> R.Br.	Proteaceae	Proteales	unbekannt	(Perold et al. 1988)
	<i>L. clethroides</i> Duby	<i>Lysimachia</i>	Primulaceae	Ericales	oberidische Teile	(Liang et al. 2012)
		<i>Mimetes</i> Salisb.	Proteaceae	Proteales	unbekannt	(Perold et al. 1988)
		<i>Sorocephalus</i> R.Br.	Proteaceae	Proteales	unbekannt	(Perold et al. 1988)
		<i>Spatalla</i> Salisb.	Proteaceae	Proteales	unbekannt	(Perold et al. 1988)
78***†	Bisher noch nicht aus Pflanzen isoliert					
	<i>D. linearis</i> (Burm. f.) Underw.	<i>Dicranopteris</i>	Gleicheniaceae	Gleicheniales	Blatt	(Li et al. 2006)**
	<i>G. socotrana</i> (Balf.f.) Gilg	<i>Gnidia</i>	Thymelaeaceae	Malvales	Blätter und Zweige	(Franke et al. 2002)**
	<i>V. wrightii</i> Miq.	<i>Viburnum</i>	Adoxaceae	Dipsacales	Blätter	(Machida und Kikuchi 1994)**
	<i>V. dilatatum</i> Thunb.	<i>Viburnum</i>	Adoxaceae	Dipsacales	Blätter	(Iwagawa und Hase 1984)**

Tabelle 4-10 Liste der Pflanzenarten und deren taxonomische Einordnung in denen die hier isolierten Verbindungen (sonstige phenolische Verbindungen) bereits nachgewiesen wurden; † neu für Juglandaceae.

#	Art	Gattung	Familie	Ordnung	Pflanzenteil	Literatur
79†	<i>A. cobbe</i> (L.) Raeusch.	<i>Allophylus</i>	Sapindaceae	Sapindales	Wurzel und Zweige	(Sangsopha et al. 2019)
	<i>C. asiatica</i> (L.) Brongn.	<i>Colubrina</i>	Rhamnaceae	Rosales	Zweige	(Sangsopha et al. 2018)
80	weit verbreitet	<i>J. regia</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Solar et al. 2005)
81	weit verbreitet	<i>J. regia</i>	Juglandaceae	Fagales	Septum	(Bezhuashvili und Kurashvili 1998)
82†	weit verbreitet					

Tabelle 4-11 Liste der Pflanzenarten und deren taxonomische Einordnung in denen die hier isolierten Verbindungen (Sequi-, Di- und Triterpene) bereits nachgewiesen wurden.

#	Art	Gattung	Familie	Ordnung	Pflanzenteil	Literatur
83	weit verbreitet	<i>J. regia</i>	Juglandaceae	Fagales	Blätter	(Nahrstedt et al. 1981)
					Blätter	(Wang et al. 2014)
84	ubiquitär					
85	ubiquitär					
86	weit verbreitet	<i>J. regia</i>	Juglandaceae	Fagales	Blätter	(Pauli et al. 2010)

Tabelle 4-12 Liste der Pflanzenarten bzw. Pilze und deren taxonomische Einordnung in denen die hier isolierten Verbindungen (Apocarotinoide) bereits nachgewiesen wurden; † neu für Juglandaceae.

#	Art	Gattung	Familie	Ordnung	Pflanzenteil	Literatur
87	weit verbreitet <i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Blätter	(Wang et al. 2014)
88	ubiquitär <i>J. mandshurica</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Rinde	(Hou et al. 2017)
	<i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Cupula	(Tsasi et al. 2016)
					Septum	(Wang et al. 2017)
89†	<i>A. chinense</i> (Lour.) Harms	<i>Alangium</i>	Cornaceae	Cornales	Wurzel	(Zhang et al. 2015)
	<i>C. fissa</i> (Champ. ex Benth.) Rehder & E.H.Wilson	<i>Castanopsis</i>	Fagaceae	Fagales	Blätter	(Huang et al. 2011)
	<i>C. parqui</i> (Lam.) L'Hér.	<i>Cestrum</i>	Solanaceae	Solanales	Blätter	(D'Abrosca et al. 2005)
	<i>C. tiglium</i> L.	<i>Croton</i>	Euphorbiaceae	Malpighiales	Blätter	(Bu et al. 2011)
	<i>E. tirucalli</i> L.	<i>Euphorbia</i>	Euphorbiaceae	Malpighiales	oberidische Teile	(Xu et al. 2017)
	<i>I. excisoides</i> (Y.Z.Sun ex C.H.Hu) H.Hara	<i>Isodon</i>	Lamiaceae	Lamiales	Blätter	(He et al. 2010)
	<i>I. japonica</i> Thunb.	<i>Inula</i>	Asteraceae	Asterales	oberidische Teile	(Qin et al. 2010)
	<i>R. raphanistrum</i> subsp. <i>sativus</i> (L.) Domin	<i>Raphanus</i>	Brassicaceae	Brassicales	Samen	(Kim et al. 2015b)
	<i>S. melongena</i>	<i>Solanum</i>	Solanaceae	Solanales	Wurzel	(Yang et al. 2019)
	<i>T. tagetiflora</i> Desf.	<i>Tithonia</i>	Asteraceae	Asterales	Blätter	(Huynh et al. 2013)
90†	weit verbreitet					
91†	weit verbreitet					
92	weit verbreitet <i>J. regia</i>	<i>Juglans</i>	Juglandaceae	Fagales	Frucht	(Grace et al. 2014)
93†	<i>A. truncatum</i> Bunge	<i>Acer</i>	Sapindaceae	Sapindales	Blätter	(Dong et al. 2006)
	<i>C. ensiformis</i> P.H.Davis	<i>Centaurea</i>	Asteraceae	Asterales	oberidische Teile	(Baykan-Erel et al. 2010)
	<i>C. parviloba</i> Gardner & Champ.	<i>Clematis</i>	Ranunculaceae	Ranunculales	Stamm	(Yan et al. 2010)
	<i>C. pinnatifida</i> Bunge	<i>Crataegus</i>	Rosaceae	Rosales	Blätter	(Gao et al. 2010)
	<i>F. callosa</i> Willd.	<i>Ficus</i>	Moraceae	Rosales	Blätter	(van Kiem et al. 2011)
	<i>L. japonica</i> Miq.	<i>Linaria</i>	Plantaginaceae	Lamiales	ganze Pflanze	(Otsuka 1994)
	<i>M. rossii</i> (Oliv.) Koidz.	<i>Mukdenia</i>	Saxifragaceae	Saxifragales	oberidische Teile	(Trang et al. 2014)
	<i>M. seguinii</i> H. Lév.	<i>Myrsine</i>	Primulaceae	Ericales	Blätter	(Otsuka et al. 2001)
	<i>R. × damascena</i> Herrm.	<i>Rosa</i>	Rosaceae	Rosales	Blüte	(Straubinger et al. 1997)
94†	<i>C. pinnatifida</i> Bunge	<i>Crataegus</i>	Rosaceae	Rosales	Blätter	(Gao et al. 2010)
	<i>F. sieboldiana</i> Blume	<i>Fraxinus</i>	Oleaceae	Lamiales	Rinde	(Lin et al. 2007)
	<i>H. ceylanicum</i> (Gardner) Benth.	<i>Homalium</i>	Salicaceae	Malpighiales	Stamm und Zweige	(Ekabo et al. 1993)
	<i>L. japonica</i> Miq.	<i>Linaria</i>	Plantaginaceae	Lamiales	ganze Pflanze	(Otsuka 1994)
	<i>R. × damascena</i>	<i>Rosa</i>	Rosaceae	Rosales	Blüte	(Straubinger et al. 1997)

#	Art	Gattung	Familie	Ordnung	Pflanzenteil	Literatur
95†	<i>N. nucifera</i> Gaertn.	<i>Nelumbo</i>	Nelumbonaceae	Proteales	Blätter	(Kim et al. 2009)
	<i>S. cordifolia</i> Hemsl.	<i>Saussurea</i>	Asteraceae	Asterales	ganze Pflanze	(Li et al. 2010)
	<i>S. sarmentosum</i> Bunge	<i>Sedum</i>	Crassulaceae	Saxifragales	ganze Pflanze	(Morikawa et al. 2007)
96†	<i>C. trichotoma</i> Bojer	<i>Crotalaria</i>	Fabaceae	Fabales	Blätter	(Shitamoto et al. 2010)
	<i>H. vernalis</i> Maxim.	<i>Hylomecon</i>	Papaveraceae	Ranunculales	oberidische Teile	(Lee et al. 2011)
	<i>I. japonicus</i> (Burm.f.) H.Hara	<i>Isodon</i>	Lamiaceae	Lamiales	oberidische Teile	(Matsumoto et al. 2017)
	<i>M. domestica</i> Borkh.	<i>Malus</i>	Rosaceae	Rosales	Blätter	(Winterhalter et al. 1994)
	<i>M. neapolitanus</i> Ten.	<i>Melilotus</i>	Fabaceae	Fabales	ganze Pflanze	(Esposito et al. 2008)
		<i>Nicotiana</i> L.	Solanaceae	Solanales	Blätter	(Kodama et al. 1984)
	<i>P. scrophulariifolia</i> Bunge	<i>Perovskia</i>	Lamiaceae	Lamiales	oberidische Teile	(Takeda et al. 2007)
	<i>P. subscandens</i> Merr.	<i>Premna</i>	Lamiaceae	Lamiales	Blätter	(Sudo et al. 2000)
	<i>S. fimbriicalyx</i> Boerl.	<i>Strophoblachia</i>	Euphorbiaceae	Malpighiales	oberidische Teile	(Kaewkrud et al. 2008)
	<i>S. sarmentosum</i> Bunge	<i>Sedum</i>	Crassulaceae	Saxifragales	ganze Pflanze	(Yoshikawa et al. 2007)
					ganze Pflanze	(Muraoka et al. 2009)
	<i>V. hederifolia</i> L.	<i>Veronica</i>	Plantaginaceae	Lamiales	oberidische Teile	(Harput et al. 2002)
	97†	weit verbreitet				
98†	<i>B. glauca</i> Blume	<i>Bridelia</i>	Phyllanthaceae	Malpighiales	Blätter	(Sueyoshi et al. 2006)
	<i>B. officinalis</i> L.	<i>Borago</i>	Boraginaceae	Boraginales	oberidische Teile	(Samy et al. 2016)
	<i>C. orchioides</i> Gaertn.	<i>Curculigo</i>	Hypoxidaceae	Asparagales	Rhizom	(Chen et al. 2017)
	<i>E. uniflora</i> L.	<i>Eugenia</i>	Myrtaceae	Myrtales	Blätter	(Samy et al. 2014a)
	<i>N. tabacum</i> L.	<i>Nicotiana</i>	Solanaceae	Solanales	Blätter	(Yang et al. 2014, 2014)
	<i>S. samarangense</i> (Blume) Merr. & L.M.Perry	<i>Syzygium</i>	Myrtaceae	Myrtales	Blätter	(Samy et al. 2014b)
	<i>T. jasminoides</i> (Lindl.) Lem.	<i>Trachelospermum</i>	Apocynaceae	Gentianales	Stängel und Blätter	(Tan et al. 2010)
	<i>V. heyneana</i> Roem. & Schult.	<i>Vitis</i>	Vitaceae	Vitales	Blätter	(Cong et al. 2012)
	99	Neue Verbindung				
100	Neue Verbindung					
101	Neue Verbindung					
102	Neue Verbindung					
103	Neue Verbindung					
104	Neue Verbindung					
105	Neue Verbindung					
106	Neue Verbindung					
107	Neue Verbindung					
108	Neue Verbindung					

Tabelle 4-13 Liste der Pflanzenarten bzw. Pilze und deren taxonomische Einordnung in denen die hier isolierten Verbindungen („sonstige Verbindungen“) bereits nachgewiesen wurden; * falls Pilz übergeordnete Abteilung in Klammern; † neu für Juglandaceae.

#	Art	Gattung	Familie	Ordnung	Pflanzenteil o. *	Literatur
109 †	<i>A. flavum</i> Hand.-Mazz.	<i>Aconitum</i>	Ranunculaceae	Ranunculales	Wurzel	(Wang et al. 2016b)
	<i>A. fordiana</i> Hemsl.	<i>Aristolochia</i>	Aristolochiaceae	Piperales	Rhizom	(Zhou et al. 2014b)
	<i>D. catenatum</i> Lindl.	<i>Dendrobium</i>	Orchidaceae	Asparagales	Blätter	(Tao et al. 2015)
	<i>R. extremiorientalis</i> (Lj.N. Vassiljeva) G. Wu & Zhu L. Yang	<i>Rugibolletus</i>	Boletaceae	Boletales	Fungus (Basidiomycota)	(Yang et al. 2015)
	<i>L. chinense</i> Mill.	<i>Lycium</i>	Solanaceae	Solanales	Frucht	(Chin et al. 2003)
	<i>M. alba</i> L.	<i>Morus</i>	Moraceae	Rosales	Frucht	(Kim et al. 2013)
	<i>S. cervisiae</i> (Desm.) Meyen	<i>Saccharomyces</i>	Saccharomycetaceae	Saccharomycetales	Fungus (Ascomycota)	(Hellwig et al. 2018)
	<i>P. nigripes</i> (Klotzsch) P.M.D. Martin	<i>Podosordaria</i>	Xylariaceae	Sordariomycetes	Fungus (Ascomycota)	(Xiong et al. 2016)
110	ubiquitär					
111	ubiquitär					

4.2 Bewertung der Ergebnisse des α -Glucosidase-Assays

Da in der Literatur anti-diabetische Effekte für *J. regia* Extrakte (Asgary et al. 2008; Hosseini et al. 2014; Mirbadalzadeh und Shirdel 2010) und eine Inhibierung der α -Glucosidaseaktivität beschrieben (Sancheti et al. 2011; Teimori et al. 2010) wurden, sollten in dieser Arbeit verschiedene Extrakte und Fraktionen auf ihre α -Glucosidasehemmung untersucht werden. So sollten Hinweise zu den aktiven Inhaltsstoffen generiert werden.

Der ermittelte IC_{50} Wert von 23,2 mg/ml für die α -Glucosidaseinhibierung des Juglandis folium MeOH 70 % Extrakts steht in starkem Gegensatz zu dem in der Literatur beschriebenen Wert von 80 μ g/ml eines 80 % MeOH Extrakts der ganzen Pflanze (Sancheti et al. 2011). Der Literaturwert liegt somit um das ca. 300-fache niedriger als der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Wert. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass in der vorliegenden Arbeit ein Blattextrakt untersucht wurde und bei Sancheti et al. (2011) die ganze Pflanze, was allerdings aufgrund der Pflanzengröße eher verwunderlich ist. Auch wenn der methanolische Rohextrakt eine niedrige α -Glucosidase-Inhibition aufwies, konnten im Zuge der Aufarbeitung deutliche Aktivitätsunterschiede zwischen den einzelnen Extrakten bzw. Fraktionen gefunden werden. Von den Extrakten die durch Flüssig-Flüssig Extraktion aus dem methanolischen Blattextrakt generierten wurden, wies zunächst der EtOAc-Extrakt (IC_{50} : 4,5 mg/ml) die stärkste Inhibierung der α -Glucosidase auf. Eine weitere Fraktionierung dieses EtOAc-Extrakts mittels Sephadex LH-20 zeigte einen auffälligen Anstieg der Inhibierung bei später eluierenden Fraktionen. So wurde die α -Glucosidase von den Fraktionen S1-S4, aus denen die meisten Tetralon-, Phenylpropanoid-, Neolignan- und Apocarotinoid-Derivate isoliert wurden, kaum gehemmt. Mit Fraktion S5, aus der die meisten Naphtochinon-, Flavanon-, Flavanonol-, Flavonol-, Phenolsäure- und Ascorbinsäure-Derivate isoliert wurden, konnte ein leichter Anstieg der α -Glucosidase-Hemmung (IC_{50} : 2,8 mg/ml) gezeigt werden. Bemerkenswerterweise ist die Inhibierung ab Fraktion S6 um ein Vielfaches stärker und übertrifft teilweise sogar die Hemmwirkung von Acarbose bei niedrigeren Konzentrationen. Das Ausmaß der Inhibierung nahm mit steigendem Polymerisierungsgrad der eluierenden Proanthocyanidine zu, wobei sie bei S12 mit einem IC_{50} -Wert von 36 μ g/ml am stärksten ausgeprägt war. Eine Ausnahme stellte Fraktion S6 dar, die mit einem IC_{50} -Wert von 59 μ g/ml zwischen S10 (IC_{50} : 78 μ g/ml) und S11 (IC_{50} : 44 μ g/ml) lag. Da im Zuge der Isolierungsarbeiten die Fraktionen S6-S12 mit dem mit Gerbstoffen angereicherten *n*-BuOH-Extrakt zur „Gerbstofffraktion“ vereint wurden, ist es leider nur bedingt möglich, die isolierten Verbindungen den Fraktionen S6-S12 zuzuordnen. Allerdings könnte bei einem Vergleich der Übersichts-DC der Sephadexläufe des EtOAc-Extrakts (Abbildung 13, S6, S.94), der Gerbstofffraktion (Abbildung 29, G9, S.104) und

des MCI-Laufs der Fraktion G9 (Abbildung 32, G9M9, S.106) eine identische Bande ($R_f > 0,9$) zu erkennen sein, die (-)-Epicatechin-3-*O*-gallat (**34**) zuzuordnen ist. Somit könnte die starke Glucosidaseinhibierung der Fraktion S6 durch **34** zu erklären sein, was allerdings noch durch weitere Untersuchungen bestätigt werden muss. Ein Hinweis darauf ist in der Literatur zu finden. So konnte gezeigt werden, dass eine ähnliche Verbindung mit einer Hydroxylgruppe mehr am B-Ring – Epigallocatechin-3-*O*-gallat – einen IC_{50} -Wert von $2 \mu\text{M}$ für die Hemmung einer α -Glucosidase aus Hefe aufwies (Tadera et al. 2006). Wang et al (2019b) konnte eine nicht kompetitive Hemmung von Epigallocatechin-3-*O*-gallat-Polymeren *in vitro* und *in silico* nachweisen. In ihrer Studie identifizierten sie eine hydrophobe Tasche an einem allosterischen Zentrum der α -Glucosidase, in der diese Epigallocatechin-3-*O*-gallat-Polymere binden können und somit die Aktivität des Enzyms durch Konformationsänderungen herabsetzen. Dabei wurde eine Abnahme der Bindungsstärke mit zunehmendem Polymerisierungsgrad von Dimeren über Trimeren zu Tetrameren beobachtet.

Allgemein wurde in der Literatur bereits gezeigt, dass Proanthocyanidine konzentrationsabhängig zu einer Hemmung der α -Glucosidaseaktivität beitragen (Schreckinger et al. 2012; Wang et al. 2012). Ob die Enzymhemmungen nun durch unspezifische Bindungen der zahlreichen Hydroxylgruppen oligomerer bis polymerer Proanthocyanidine bewerkstelligt werden (Lu et al. 2016) oder ob eher spezifische Bindungen niedermolekularerer Proanthocyanidine in Enzymtaschen dafür verantwortlich sind (Vazquez-Flores et al. 2018), wird in der Literatur unterschiedlich diskutiert. Beispielsweise konnte für einen Kakischalenextrakt (*Diospyros kaki* L.f.) gezeigt werden, dass oligomere Proanthocyanidine eine stärkere Hemmwirkung auf α -Glucosidase haben als polymere Proanthocyanidine (Lee et al. 2007). Für einen Seekieferextrakt (*Pinus pinaster* Aiton) wurde das Gegenteil gefunden, dass der Polymerisierungsgrad der Proanthocyanidine proportional zur Enzymhemmung ist (Schäfer und Högger 2007). Eine weitere Studie mit Akazien- und Lärchenextrakten (*Acacia mangium* Willd. und *Larix gmelinii* (Rupr.) Kuzen.) konnte keinen dominierenden Einfluss des Polymerisierungsgrades auf die α -Glucosidasehemmung nachweisen (Chen et al. 2019). Da in der vorliegenden Arbeit ein positiver Zusammenhang zwischen Polymerisierungsgrad und Enzymhemmung für die α -Glucosidase beschrieben werden konnte und dies auch für andere Enzyme wie Trypsin, α -Amylase, Pankreaslipase, Phospholipase A2 und Angiotensin-konvertierendes Enzym in anderen Arbeiten gezeigt wurde, ist ein solcher Zusammenhang wahrscheinlich (Gonçalves et al. 2007; Gu et al. 2011; Sugiyama et al. 2007; Uchida et al. 1987). Neben dem Polymerisierungsgrad spielen auch noch andere spezifischere Hemmmechanismen eine Rolle und sollten Anlass zu weiteren Untersuchungen sein (Vazquez-Flores et al. 2018; Wang et al. 2019b). Da Proanthocyanidine in

größerem Umfang unbeschädigt den Magen des Menschen passieren können (Kwik-Uribe und Bektash 2008; Rios et al. 2002), könnten diese pflanzlichen Metaboliten eine mögliche Erklärung sein, warum sich Walnussblattextrakte positiv bei Diabetes Erkrankungen auswirken. Auch könnte eine unterstützende Therapie mit Walnussblattextrakten, wie bereits für Proanthocyanidine aus schwarzen Johannisbeeren (*Ribes nigrum* L.) gezeigt, die Acarbose-Wirkung verstärken bzw. deren Applikationsmenge reduzieren (Boath et al. 2012).

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die echte Walnuss (*Juglans regia* L.) ist eine von mehr als 60 Taxa der Familie der Juglandaceae. Sie gehört zur aktuell 21 Arten umfassenden Gattung *Juglans* und ist zusammen mit *J. sigillata* Dode in der Sektion *Juglans* eingeordnet. Es handelt sich um einen sommergrünen Baum mit aromatisch duftenden, unpaarig gefiederten Blättern. Das natürliche Verbreitungsgebiet reicht vom südlichen Mitteleuropa bis China. Neben den nahrhaften Samen finden die Walnussblätter seit Langem Anwendung in der Volksmedizin, beispielsweise bei Rheuma, Hautkrankheiten und Diabetes. Die vorliegende Arbeit wurde angefertigt, um die Kenntnisse bezüglich des Inhaltsstoffspektrums zu erweitern, und die chemotaxonomische Einordnung von *J. regia* genauer zu beleuchten.

Es wurde ein methanolischer Walnussblattextrakt mit Hilfe von verschiedenen chromatographischen Techniken aufgearbeitet und einzelne Verbindungen isoliert. Die so erhaltenen Substanzen wurden anhand von 1D- und 2D-NMR, Massenspektrometrie und chiroptischen Methoden, wie Polarimetrie und Circular dichroismus sowie mittels Literaturabgleich, aufgeklärt. Insgesamt konnten 111 Verbindungen isoliert und ihre Struktur aufgeklärt werden. Hierbei wurden 22 bisher unbekannte pflanzliche Metaboliten identifiziert, davon zehn Apocarotinoid-, sieben Tetralon-Derivate, zwei Flavonoidglykoside, zwei phenolische Ascorbigene sowie ein Diarylheptanoid.

Um die chemotaxonomische Relevanz der hier isolierten Verbindungen zu erarbeiten, wurde eine Literaturrecherche bezüglich der Pflanzen durchgeführt, in denen die hier isolierten Metaboliten bereits gefunden wurden. Insgesamt konnten 38 Verbindungen identifiziert werden, die zum ersten Mal für die Familie der Juglandaceae und ein Metabolit, der zum ersten Mal für die Gattung *Juglans* nachgewiesen wurde. Ein Abgleich innerhalb der Gattung unterstrich die nähere Verwandtschaft von *J. regia* zu *J. sigillata* und zu *J. mandshurica* Maxim.. Die vorliegende Arbeit leistet einen wichtigen Beitrag zur chemotaxonomischen Einteilung der Gattung *Juglans*, indem sie ein umfangreiches Spektrum der in *J. regia* gefundenen Verbindungen aus verschiedensten Substanzklassen aufführt. Auf dieser Basis sollten in zukünftigen Arbeiten möglichst viele Arten der Gattung *Juglans* auf das Vorkommen der in *J. regia* gefundenen Verbindungen anhand eines Screenings mittels MS/MS-Analyse untersucht werden.

Volksmedizinisch werden die Walnussblätter schon seit langem gegen Diabetes angewendet. Aktuelle *in vitro* und *in vivo* Studien belegen eine hypoglykämische Wirkung von Walnussblattextrakten. Einen möglichen Angriffspunkt bei einer hypoglykämischen Therapie

stellt die Hemmung der α -Glucosidase, welche die Glucose aus Stärkebruchstücken freisetzt, dar. In dieser Arbeit wurden verschiedene Extrakte und Fraktionen, die im Laufe der Isolierungsarbeiten erhalten wurden, auf ihre α -Glucosidase-Hemmung untersucht. Die proanthocyanidinhaltigen Fraktionen konnten eindeutig als potente α -Glucosidasehemmer identifiziert werden. Die Fähigkeit, das Enzym zu hemmen, stieg mit dem Polymerisierungsgrad der Proanthocyanidine, mit Ausnahme einer Fraktion, welche trotz relativ geringem Polymerisierungsgrad eine potente Hemmung der α -Glucosidase aufwies. Um genauere Informationen bezüglich des Hemmmechanismus erhalten zu können, müssten die in der vorliegenden Arbeit isolierten Verbindungen aus den besonders aktiven Fraktionen auf ihre Fähigkeit, die α -Glucosidase zu hemmen, getestet werden.

6 SUMMARY

The Persian walnut (*Juglans regia* L.) is one of more than 60 taxa belonging to the Juglandaceae family. It is classified to the 21 species comprising the genus *Juglans* and it is categorized together with *J. sigillata* Dode to section *Juglans*. The Persian walnut is a deciduous tree with aromatic, odd-pinnate leaves. Its natural habitat reaches from southern Europe to China. Besides its nutritious seeds, the leaves are used in traditional medicine against e.g. rheumatism, skin diseases and diabetes. The scope of this work was to extend the spectrum of known secondary metabolites in *J. regia* leaves and to gain a deeper insight regarding the chemotaxonomic classification of *J. regia*.

In the present study, a methanolic walnut leave extract was chromatographed by various techniques to isolate single compounds. The structures of isolated compounds were elucidated by 1D- and 2D-NMR techniques as well as with mass spectrometry, chiroptic methods like polarimetry and circular dichroism and literature research. Altogether, 111 compounds were isolated, and their chemical structures elucidated. From these 111 compounds, 22 exhibited recently unknown structures. Particularly, ten compounds were identified as apocarotenoids, seven as tetralones, two as flavonoid glycosides, two as ascorbic acid derivatives and one compound as diarylheptanoid.

To investigate the chemotaxonomic relevance of the isolated compounds, a literature research was carried out to identify plants in which the isolated compounds had already been found. Altogether, 38 compounds were identified to be new for the family of Juglandaceae and one compound being new for the genus *Juglans*. A comparison of the spectrum of secondary metabolites of the species within the genus *Juglans* supports a closer relationship between *J. regia* and *J. sigillata* and *J. mandshurica*, respectively. The present study makes a major contribution towards the chemotaxonomy within the genus *Juglans* by presenting a broad spectrum of compounds being found in *J. regia*. Based on this work, a high number of *Juglans* species should be screened by MS/MS analyses and their secondary metabolites spectrum be compared to *J. regia*.

In traditional medicine walnut leaves are used to treat diabetes for a long time. Recent studies prove their hypoglycemic effects both *in vitro* and *in vivo*. A possible target of a hypoglycemic therapy is the inhibition of α -glucosidase which releases glucose from predigested starch. In this study, several extracts and fractions were investigated for their potential to inhibit this enzyme. The proanthocyanidine-rich fractions were identified as potent inhibitors of α -glucosidase. The ability to inhibit α -glucosidase correlates with the degree of polymerization, with the exception of only one fraction, which showed potent α -glucosidase inhibition even at a relatively low degree of

polymerization. To further investigate the mechanism of inhibition specifically the isolated compounds from the potent fractions should be tested for their activity against α -glucosidase.

7 LITERATUR

- Aas, G. (2008): LWF WissenBerichte aus der Bayerischen Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft. Freising: LWF, 2008, pp. 5–10.
- Abreu, M. B. de; Temraz, A.; Malafronte, N.; Gonzalez-Mujica, F.; Duque, S.; Braca, A. (2011): Phenolic derivatives from *Ruprechtia polystachya* and their inhibitory activities on the glucose-6-phosphatase system. In *Chem. Biodiversity* 8 (11), pp. 2126–2134. DOI: 10.1002/cbdv.201000334.
- Ahn, J. H.; Kim, E. S.; Lee, C.; Kim, S.; Cho, S.-H.; Hwang, B. Y.; Lee, M. K. (2013): Chemical constituents from *Nelumbo nucifera* leaves and their anti-obesity effects. In *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 23 (12), pp. 3604–3608. DOI: 10.1016/j.bmcl.2013.04.013.
- Akhtar, N.; Ali, M.; Alam, M. S. (2009): Chemical constituents from the seeds of *Zanthoxylum alatum*. In *J. Asian Nat. Prod. Res.* 11 (1), pp. 91–95. DOI: 10.1080/10286020802514622.
- Almeida, I. F.; Fernandes, E.; Lima, J. L.F.C.; Costa, P. C.; Fernanda Bahia, M. (2008): Walnut (*Juglans regia*) leaf extracts are strong scavengers of pro-oxidant reactive species. In *Food Chem.* 106 (3), pp. 1014–1020. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.07.017.
- Amaral, J. S.; Seabra, R. M.; Andrade, P. B.; Valentao, P.; Pereira, J. A.; Ferreres, F. (2004): Phenolic profile in the quality control of walnut (*Juglans regia* L.) leaves. In *Food Chem.* 88 (3), pp. 373–379. DOI: 10.1016/j.foodchem.2004.01.055.
- An, R.-B.; Kim, H.-C.; Tian, Y.-H.; Kim, Y.-C. (2005a): Free radical scavenging and hepatoprotective constituents from the leaves of *Juglans sinensis*. In *Arch. Pharm. Res.* 28 (5), pp. 529–533. DOI: 10.1007/BF02977753.
- An, R.-B.; Tian, Y.-H.; Oh, H.-C.; Kim, Y.-C. (2005b): *In vitro* free radical scavenging and hepatoprotective compound from *Sanguisorbae radix*. In *Nat. Prod. Sci.* 11 (3), pp. 119–122. DOI: 10.1007/bf02977753.
- Anjum, S.; Gani, A.; Ahmad, M.; Shah, A.; Masoodi, F. A.; Shah, Y.; Gani, A. (2017): Antioxidant and antiproliferative activity of walnut extract (*Juglans regia* L.) processed by different methods and identification of compounds using GC/MS and LC/MS technique. In *J. Food Process. Preserv.* 41 (1), e12756. DOI: 10.1111/jfpp.12756.
- Aradhya, M.; Velasco, D.; Ibrahimov, Z.; Toktoraliev, B.; Maghradze, D.; Musayev, M.; Bobokashvili, Z.; Preece, J. E. (2017): Genetic and ecological insights into glacial refugia of walnut (*Juglans regia* L.). In *PloS one* 12 (10), e0185974. DOI: 10.1371/journal.pone.0185974.

- Aradhya, M. K.; Potter, D.; Gao, F.; Simon, C. J. (2007): Molecular phylogeny of *Juglans* (Juglandaceae). A biogeographic perspective. In *Tree Genet. Genomes* 3 (4), pp. 363–378. DOI: 10.1007/s11295-006-0078-5.
- Aradhya, M. K.; Potter, Daniel; Simon, C. J. (Eds.) (2005): Origin, evolution, and biogeography of *Juglans*. A phylogenetic perspective. In *Acta Hortic.* (705), pp. 85–94. DOI: 10.17660/ActaHortic.2005.705.8.
- Asgary, S.; Parkhideh, S.; Solhpour, A.; Madani, H.; Mahzouni, P.; Rahimi, P. (2008): Effect of ethanolic extract of *Juglans regia* L. on blood sugar in diabetes-induced rats. In *J. Med. Food* 11 (3), pp. 533–538. DOI: 10.1089/jmf.2007.0611.
- Aslam, M.; Dayal, D.; Javed, K.; Samim, M.; Yadav, D.; Zaidi, S. A.; Singh, S. (2014): 8-Dehydroxy chrysophenol isolated from extract of *Rheum emodi* enhance gentamicin induced nephrotoxicity in rats model. In *World J. Pharm. Sci.* 3 (3), pp. 833–849.
- Ayoub, N. (2007): Phenolic constituents with promising antioxidant and hepatoprotective activities from the leaves extract of *Carya illinoensis*. In *Nat. Prod.: Indian J.* 3, pp. 151–158.
- Babula, P.; Adam, V.; Havel, L.; Kizek, R. (2009): Noteworthy secondary metabolites naphthoquinones – their occurrence, pharmacological properties and analysis. In *CPA* 5 (1), pp. 47–68. DOI: 10.2174/157341209787314936.
- Baderschneider, B. und Winterhalter, P. (2001): Isolation and characterization of novel benzoates, cinnamates, flavonoids, and lignans from Riesling Wine and screening for antioxidant activity. In *J. Agric. Food Chem.* 49 (6), pp. 2788–2798. DOI: 10.1021/jf010396d.
- Barrett, M. W.; Klyne, W.; Scopes, P. M.; Fletcher, A. C.; Porter, L. J.; Haslam, E. (1979): Plant proanthocyanidins. Part 6. Chiroptical studies. Part 95. Circular dichroism of procyanidins. In *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, pp. 2375–2377. DOI: 10.1039/P19790002375.
- Barton, D. H. R.; Beloeil, J.-C.; Billion, A.; Boivin, J.; Lallemand, J.-Y.; Lelandais, P.; Mergui, S. (1987): Functionalisation of saturated hydrocarbons. Part XI. Oxidation of cedrol, α - and γ -eudesmol, sclareol, manoyl oxide, 1,9-dideoxyforskolin, methyl *trans*-dihydroislasmonate, and tetrahydrolinalool by the 'Gif system'. In *Helv. Chim. Acta* 70 (8), pp. 2187–2200. DOI: 10.1002/hlca.19870700824.

- Baykan-Erel, S.; Bedir, E.; Khan, I. A.; Karaalp, C. (2010): Secondary metabolites from *Centaurea ensiformis* P.H. Davis. In *Biochem. Syst. Ecol.* 38 (5), pp. 1056–1058. DOI: 10.1016/j.bse.2010.09.004.
- Beer, R.; Kaiser, F.; Schmidt, K.; Ammann, B.; Carraro, G.; Grisa, E.; Tinner, W. (2008): Vegetation history of the walnut forests in Kyrgyzstan (Central Asia). Natural or anthropogenic origin? In *Quaternary Science Reviews* 27 (5-6), pp. 621–632. DOI: 10.1016/j.quascirev.2007.11.012.
- Bergeron, C.; Marston, A.; Antus, S.; Gauthier, R.; Hostettmann, K. (1998): Flavonoids from *Pyrola elliptica*. In *Phytochemistry* 49 (1), pp. 233–236. DOI: 10.1016/S0031-9422(97)00878-9.
- Bezhuashvili, M. G. und Kurashvili, N. Z. (1998): Chemical characteristics of the septa of the fruit of *Juglans regia*. In *Chem. Nat. Compd.* 34 (2), pp. 128–130. DOI: 10.1007/BF02249126.
- Billing, D. G.; Boeyens, J. C. A.; Carlton, L.; Levendis, D. C.; Perold, G. W. (1991): Comparison of the NMR coupling paths in leucodrin and conocarpin by low-temperature X-ray structure analysis. In *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (5), p. 695. DOI: 10.1039/P29910000695.
- Bittner, K.; Rzeppa, S.; Humpf, H.-U. (2013): Distribution and quantification of flavan-3-ols and procyanidins with low degree of polymerization in nuts, cereals, and legumes. In *J. Agric. Food Chem.* 61 (38), pp. 9148–9154. DOI: 10.1021/jf4024728.
- Boath, A. S.; Stewart, D.; McDougall, G. J. (2012): Berry components inhibit α -glucosidase *in vitro*. Synergies between acarbose and polyphenols from black currant and rowanberry. In *Food Chem.* 135 (3), pp. 929–936. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.06.065.
- Boisvert, L. und Brassard, P. (1988): Regiospecific addition of monooxygenated dienes to haloquinones. In *J. Org. Chem.* 53 (17), pp. 4052–4059. DOI: 10.1021/jo00252a031.
- Bou Abdallah, I.; Baatour, O.; Mechrgui, K.; Herchi, W.; Albouchi, A.; Chalghoum, A.; Boukhchina, S. (2016): Essential oil composition of walnut tree (*Juglans regia* L.)' leaves from Tunisia. In *J. Essent. Oil Res.* 28 (6), pp. 545–550. DOI: 10.1080/10412905.2016.1166157.
- Bouktaib, M.; Atmani, A.; Rolando, C. (2002): Regio- and stereoselective synthesis of the major metabolite of quercetin, quercetin-3-*O*- β -D-glucuronide. In *Tetrahedron Lett.* 43 (35), pp. 6263–6266. DOI: 10.1016/S0040-4039(02)01264-9.

- Braca, A.; Politi, M.; Sanogo, R.; Sanou, H.; Morelli, I.; Pizza, C.; Tommasi, N. de (2003): Chemical composition and antioxidant activity of phenolic compounds from wild and cultivated *Sclerocarya birrea* (Anacardiaceae) leaves. In *J. Agric. Food Chem.* 51 (23), pp. 6689–6695. DOI: 10.1021/jf030374m.
- Bruneton, J. (1993): Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. 2. éd. Paris: Lavoisier, p. 348.
- Bruni, A.; Ballero, M.; Poli, F. (1997): Quantitative ethnopharmacological study of the Campidano Valley and Urzulei district, Sardinia, Italy. In *J. Ethnopharmacol.* 57 (2), pp. 97–124. DOI: 10.1016/S0378-8741(97)00055-X.
- Bu, W.; Shi, Y.-N.; Yan, Y.-M.; Lu, Q.; Liu, G.-M.; Li, Y.; Cheng, Y.-X. (2011): Norsesquiterpenoids from the leaves of *Croton tiglium*. In *Nat. Prod. Bioprospect.* 1 (3), pp. 134–137. DOI: 10.1007/s13659-011-0035-3.
- Burnett, A. R. und Thomson, R. H. (1967): Naturally occurring quinones. Part X. The quinonoid constituents of *Tabebuia avellaneda* (Bignoniaceae). In *J. Chem. Soc. C*, p. 2100. DOI: 10.1039/J39670002100.
- Çalis, I.; Gazar, H. A.; Piacente, S.; Pizza, C. (2001): Secondary metabolites from the roots of *Astragalus zahlbruckneri*. In *J. Nat. Prod.* 64 (9), pp. 1179–1182. DOI: 10.1021/np0102051.
- Carvalho, M.; Ferreira, P. J.; Mendes, V. S.; Silva, R.; Pereira, J. A.; Jerónimo, C.; Silva, B. M. (2010): Human cancer cell antiproliferative and antioxidant activities of *Juglans regia* L. In *Food Chem. Toxicol.* 48 (1), pp. 441–447. DOI: 10.1016/j.fct.2009.10.043.
- Celik, A.; Sperandio, D.; Speight, R. E.; Turner, N. J. (2005): Enantioselective epoxidation of linolenic acid catalysed by cytochrome P450(BM3) from *Bacillus megaterium*. In *Org. Biomol. Chem.* 3 (15), pp. 2688–2690. DOI: 10.1039/B506155E.
- Chang, Y.-C.; Chang, F.-R.; Wu, Y.-C. (2000): The constituents of *Lindera glauca*. In *J. Chin. Chem. Soc. (Weinheim, Ger.)* 47 (2), pp. 373–380. DOI: 10.1002/jccs.200000050.
- Chen, C.-Y.; Hsieh, S.-L.; Hsieh, M.-M.; Hsieh, S.-F.; Hsieh, T.-J. (2004): Substituent chemical shift of rhamnosides from the stems of *Cinnamomum osmophleum*. In *Chin. Pharm. J. (Taipei, Taiwan)* 56 (3-6), pp. 141–146, DOI: 10.7019/CPJ.200406.0141.
- Chen, G.; Pi, X.-M.; Yu, C.-Y. (2015): A new naphthalenone isolated from the green walnut husks of *Juglans mandshurica* Maxim. In *Nat. Prod. Res.* 29 (2), pp. 174–179. DOI: 10.1080/14786419.2014.971789.

- Chen, X.; Xiong, J.; He, Q.; Wang, F. (2019): Characterization and potential antidiabetic activity of proanthocyanidins from the barks of *Acacia mangium* and *Larix gmelinii*. In *J. Chem.* 2019 (5), pp. 1–9. DOI: 10.1155/2019/4793047.
- Chen, X.; Zuo, A.; Deng, Z.; Huang, X.; Zhang, X.; Geng, C.; Li, T.; Chen, J. (2017): New phenolic glycosides from *Curculigo orchoides* and their xanthine oxidase inhibitory activities. In *Fitoterapia* 122, pp. 144–149. DOI: 10.1016/j.fitote.2017.09.009.
- Chien, S.-C.; Wu, Y.-C.; Chen, Z.-W.; Yang, W.-C. (2015): Naturally occurring anthraquinones. Chemistry and therapeutic potential in autoimmune diabetes. In *J. Evidence-Based Complementary Altern. Med.* 2015, p. 357357. DOI: 10.1155/2015/357357.
- Chin, Y.-W.; Chai, H.-B.; Keller, W. J.; Kinghorn, A. D. (2008): Lignans and other constituents of the fruits of *Euterpe oleracea* (Acai) with antioxidant and cytoprotective activities. In *J. Agric. Food Chem.* 56 (17), pp. 7759–7764. DOI: 10.1021/jf801792n.
- Chin, Y.-W.; Lim, S. W.; Kim, S.-H.; Shin, D.-Y.; Suh, Y.-G.; Kim, Y.-B.; Kim, Y. C.; Kim, J. (2003): Hepatoprotective pyrrole derivatives of *Lycium chinense* fruits. In *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 13 (1), pp. 79–81. DOI: 10.1016/S0960-894X(02)00846-6.
- Cimmino, A.; Villegas-Fernández, A. M.; Andolfi, A.; Melck, D.; Rubiales, D.; Evidente, A. (2011): Botrytone, a new naphthalenone pentaketide produced by *Botrytis fabae*, the causal agent of chocolate spot disease on *Vicia faba*. In *J. Agric. Food Chem.* 59 (17), pp. 9201–9206. DOI: 10.1021/jf202089y.
- Cleene, M. d.; Lejeune, M. C. (2002): Compendium of symbolic and ritual plants in Europe. Ghent: Man & Culture Publ., pp. 706-725.
- Coates, R. M.; Ley, D. A.; Cavender, P. L. (1978): Synthesis and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of *all-trans*-geranylgeraniol and its nor analogs. In *J. Org. Chem.* 43 (26), pp. 4915–4922. DOI: 10.1021/jo00420a003.
- Committee on Herbal Medicinal Products (HMPC) (2013): Walnut leaf *Juglans regia* L., folium. Herbal medicine: summary for the public. Edited by European Medicines Agency (EMA). Committee on Herbal Medicinal Products (HMPC).
- Cong, H.-J.; Zhang, S.-W.; Wang, Y.-P.; Xuan, L.-J. (2012): Megastigmane glycosides and triterpenoids from *Vitis quinquangularis* Rehd. In *Biochem. Syst. Ecol.* 45, pp. 111–114. DOI: 10.1016/j.bse.2012.07.014.
- Cota, B. B.; Siqueira, E. P.; Oliveira, D. M. d.; Alves, T. M. A.; Sobral, M. E. G.; Rabello, A.; Zani, C. L. (2012): Chemical constituents and leishmanicidal activity from leaves of

- Kielmeyera variabilis*. In *Rev. bras. farmacogn.* 22 (6), pp. 1253–1258. DOI: 10.1590/S0102-695X2012005000095.
- da Silva Sá, F. A.; Paula, J. A. M. de; Dos Santos, P. A.; Almeida Ribeiro Oliveira, L. de; Almeida Ribeiro Oliveira, G. de; Lião, L. M.; Paula, J. R. de; do Rosário Rodrigues Silva, M. (2017): Phytochemical analysis and antimicrobial activity of *Myrcia tomentosa* (Aubl.) DC. leaves. In *Molecules (Basel, Switzerland)* 22 (7). DOI: 10.3390/molecules22071100.
- D'Abrosca, B.; Dellagrecia, M.; Fiorentino, A.; Monaco, P.; Natale, A.; Oriano, P.; Zarrelli, A. (2005): Structural characterization of phytotoxic terpenoids from *Cestrum parqui*. In *Phytochemistry* 66 (22), pp. 2681–2688. DOI: 10.1016/j.phytochem.2005.09.011.
- Daglish, C. (1950): The isolation and identification of a hydrojuglone glycoside occurring in the walnut. In *Biochem. J.* 47 (4), pp. 452–457. DOI: 10.1042/bj0470452.
- Daglish, C. (1951): The occurrence of ascorbic acid in the walnut (*Juglans regia*). In *Biochem. J.* 49 (5), pp. 639–642. DOI: 10.1042/bj0490639.
- Deans, B. J.; Tedone, L.; Bissember, A. C.; Smith, J. A. (2018): Phytochemical profile of the rare, ancient clone *Lomatia tasmanica* and comparison to other endemic Tasmanian species *L. tinctoria* and *L. polymorpha*. In *Phytochemistry* 153, pp. 74–78. DOI: 10.1016/j.phytochem.2018.05.019.
- Deng, Y.; Chin, Y.-W.; Chai, H.; Keller, W. J.; Kinghorn, A. D. (2007): Anthraquinones with quinone reductase-inducing activity and benzophenones from *Morinda citrifolia* (noni) roots. In *J. Nat. Prod.* 70 (12), pp. 2049–2052. DOI: 10.1021/np070501z.
- Ding, H.-Y.; Lin, H.-C.; Teng, C.-M.; Wu, Y.-C. (2000): Phytochemical and pharmacological studies on chinese *Paeonia* species. In *J. Chin. Chem. Soc. (Weinheim, Ger.)* 47 (2), pp. 381–388. DOI: 10.1002/jccs.200000051.
- Dong, L.-P.; Liu, H.-Y.; Ni, W.; Li, J.-Z.; Chen, C.-X. (2006): Four new compounds from the leaves of *Acer truncatum*. In *Chem. Biodiversity* 3 (7), pp. 791–798. DOI: 10.1002/cbdv.200690081.
- Dong, W.; Xu, C.; Li, W.; Xie, X.; Lu, Y.; Liu, Y.; Jin, X.; Suo, Z. (2017): Phylogenetic resolution in *Juglans* based on complete chloroplast genomes and nuclear DNA sequences. In *Front. Recent Dev. Plant Sci.* 8, p. 1148. DOI: 10.3389/fpls.2017.01148.
- Du, H.; Li, C.; Wen, Y.; Tu, Y.; Zhong, Y.; Yuan, Z.; Li, Y.; Liang, B. (2014): Secondary metabolites from pericarp of *Juglans regia*. In *Biochem. Syst. Ecol.* 54, pp. 88–91. DOI: 10.1016/j.bse.2013.12.023.

- Dübeler, A.; Voltmer, G.; Gora, V.; Lunderstädt, J.; Zeeck, A. (1997): Phenols from *Fagus sylvatica* and their role in defence against *Cryptococcus fagisuga*. In *Phytochemistry* 45 (1), pp. 51–57. DOI: 10.1016/S0031-9422(96)00771-6.
- Eisenman, S.; Struwe, L.; Zaurov, D. (2013): Medicinal plants of Central Asia. Uzbekistan and Kyrgyzstan. New York: Springer, p. 147.
- Ekabo, O. A.; Farnsworth, N. R.; Santisuk, T.; Reutrakul, V. (1993): Phenolic, iridoid and ionyl glycosides from *Homalium ceylanicum*. In *Phytochemistry* 32 (3), pp. 747–754. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)95165-3.
- Elkhateeb, A.; Matsuura, H.; Yamasaki, M.; Maede, Y.; Katakura, K.; Nabeta, K. (2007): Antibabesial compounds from *Rosa damascena* Mill. In *Nat. Prod. Commun.* 2 (7), pp. 765–769. DOI: 1934578X0700200712.
- Ellendorff, T.; Brun, R.; Kaiser, M.; Sendker, J.; Schmidt, T. J. (2015): PLS-prediction and confirmation of hydrojuglone glucoside as the antitrypanosomal constituent of *Juglans spp.* In *Molecules* 20 (6), pp. 10082–10094. DOI: 10.3390/molecules200610082.
- Esatbeyoglu, T.; Jaschok-Kentner, B.; Wray, V.; Winterhalter, P. (2011): Structure elucidation of procyanidin oligomers by low-temperature ¹H NMR spectroscopy. In *J. Agric. Food Chem.* 59 (1), pp. 62–69. DOI: 10.1021/jf1032334.
- Esatbeyoglu, T.; Juadjur, A.; Wray, V.; Winterhalter, P. (2014): Semisynthetic preparation and isolation of dimeric procyanidins B1-B8 from roasted hazelnut skins (*Corylus avellana* L.) on a large scale using countercurrent chromatography. In *J. Agric. Food Chem.* 62 (29), pp. 7101–7110. DOI: 10.1021/jf501312a.
- Eskalieva, B. K.; Akhmed, A.; Burasheva, G. S.; Abilov, Z. A.; Akhmad, V. U. (2004): Biologically active compounds from *Climacoptera*. In *Chem. Nat. Compd.* 40 (1), pp. 87–88. DOI: 10.1023/B:CONC.0000025476.80448.69.
- Esposito, A.; Fiorentino, A.; D'Abrosca, B.; Izzo, A.; Cefarelli, G.; Golino, A.; Monaco, P. (2008): Potential allelopathic interference of *Melilotus neapolitana* metabolites on three coexisting species of Mediterranean herbaceous plant community. In *J. Plant Interact.* 3 (3), pp. 199–210. DOI: 10.1080/17429140801902108.
- Figueroa, F.; Marhuenda, J.; Zafrilla, P.; Villaño, D.; Martínez-Cachá, A.; Tejada, L.; Cerdá, B.; Mulero, J. (2016): High-performance liquid chromatography-diode array detector determination and availability of phenolic compounds in 10 genotypes of walnuts. In *Int. J. Food Prop.* 20 (5), pp. 1074–1084. DOI: 10.1080/10942912.2016.1199036.

- Foo, L. Y.; Lu, Y.; Molan, A. L.; Woodfield, D. R.; McNabb, W. C. (2000): The phenols and prodelphinidins of white clover flowers. In *Phytochemistry* 54 (5), pp. 539–548. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)00124-2.
- Forino, M.; Stiuso, P.; Lama, S.; Ciminiello, P.; Tenore, G. C.; Novellino, E.; Taglialatela-Scafati, O. (2016): Bioassay-guided identification of the antihyperglycaemic constituents of walnut (*Juglans regia*) leaves. In *J. Funct. Foods* 26, pp. 731–738. DOI: 10.1016/j.jff.2016.08.053.
- Fournet, A.; Barrios, A. A.; Muñoz, V.; Hocquemiller, R.; Roblot, F.; Cavé, A. (1994): Antileishmanial activity of a tetralone isolated from *Ampelocera edentula*, a Bolivian plant used as a treatment for cutaneous leishmaniasis. In *Planta Med.* 60 (1), pp. 8–12. DOI: 10.1055/s-2006-959397.
- Franke, K.; Porzel, A.; Schmidt, J. (2002): Flavone-coumarin hybrids from *Gnidia socotrana*. In *Phytochemistry* 61 (7), pp. 873–878. DOI: 10.1016/S0031-9422(02)00358-8.
- Fujii, T. und Saito, M. (2014): Inhibitory effect of quercetin isolated from rose hip (*Rosa canina* L.) against melanogenesis by mouse melanoma cells. In *Biosci., Biotechnol., Biochem.* 73 (9), pp. 1989–1993. DOI: 10.1271/bbb.90181.
- Fujii, W.; Toda, K.; Kawaguchi, K.; Kawahara, S.-I.; Katoh, M.; Hattori, Y.; Fujii, H.; Makabe, H. (2013): Syntheses of prodelphinidin B3 and C2, and their antitumor activities through cell cycle arrest and caspase-3 activation. In *Tetrahedron* 69 (17), pp. 3543–3550. DOI: 10.1016/j.tet.2013.02.087.
- Fujimoto, Y.; Yokoyama, E.; Takahashi, T.; Uzawa, J. U.N.; Morooka, N.; Tsunoda, H.; Tatsuno, T. (1986): Studies on the metabolites of *Penicillium diversum* var. *aureum*. I. In *Chem. Pharm. Bull.* 34 (4), pp. 1497–1500. DOI: 10.1248/cpb.34.1497.
- Fujita, T.; Sezik, E.; Tabata, M.; Yeşilada, E.; Honda, G.; Takeda, Y.; Tanaka, T.; Takaishi, Y. (1995): Traditional medicine in Turkey VII. Folk medicine in middle and west Black Sea regions. In *Econ. Bot.* 49 (4), pp. 406–422. DOI: 10.1007/BF02863092.
- Gao, P.-Y.; Li, L.-Z.; Peng, Y.; Li, F.-F.; Niu, C.; Huang, X.-X.; Ming, M.; Song, S.-J. (2010): Monoterpene and lignan glycosides in the leaves of *Crataegus pinnatifida*. In *Biochem. Syst. Ecol.* 38 (5), pp. 988–992. DOI: 10.1016/j.bse.2010.09.010.
- Gawlik-Dziki, U.; Durak, A.; Pecio, Ł.; Kowalska, I. (2014): Nutraceutical potential of tinctures from fruits, green husks, and leaves of *Juglans regia* L. In *Sci. World J.* 2014, p. 501392. DOI: 10.1155/2014/501392.

- Gemeinholzer, B. (2018): Systematik der Pflanzen kompakt. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 242-243.
- Geßner, Otto; Orzechowski, Gerhard; Gessner-Orzechowski (Eds.) (1974): Gift- und Arzneipflanzen von Mitteleuropa. 3. Aufl. Heidelberg: Winter.
- Gîrzu, M.; Carnat, A.; Privat, A.-M.; Fialip, J.; Carnat, A.-P.; Lamaison, J.-L. (2008): Sedative effect of walnut leaf extract and juglone, an isolated constituent. In *Pharm. Biol. (Abingdon, U. K.)* 36 (4), pp. 280–286. DOI: 10.1076/phbi.36.4.280.4580.
- Gonçalves, R.; Soares, S.; Mateus, N.; Freitas, V. de (2007): Inhibition of trypsin by condensed tannins and wine. In *J. Agric. Food Chem.* 55 (18), pp. 7596–7601. DOI: 10.1021/jf071490i.
- Gopalakrishnan, S.; Neelakantan, S.; Raman, P. V.; Okuyama, T.; Shibata, S. (1984): Chemical examination of the roots of *Barleria buxifolia* Linn. Structure of barleriaquinone. In *Chem. Pharm. Bull.* 32 (10), pp. 4137–4139. DOI: 10.1248/cpb.32.4137.
- Grace, M. H.; Warlick, C. W.; Neff, S. A.; Lila, M. A. (2014): Efficient preparative isolation and identification of walnut bioactive components using high-speed counter-current chromatography and LC-ESI-IT-TOF-MS. In *Food Chem.* 158, pp. 229–238. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.02.117.
- Gu, Y.; Hurst, W. J.; Stuart, D. A.; Lambert, J. D. (2011): Inhibition of key digestive enzymes by cocoa extracts and procyanidins. In *J. Agric. Food Chem.* 59 (10), pp. 5305–5311. DOI: 10.1021/jf200180n.
- Gupta, S. R.; Ravindranath, B.; Seshadri, T. R. (1972): Polyphenols of *Juglans nigra*. In *Phytochemistry* 11 (8), pp. 2634–2636. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)88569-6.
- Han, J.-T.; Bang, M.-H.; Chun, O.-K.; Kim, D.-O.; Lee, C.-Y.; Baek, N.-I. (2004): Flavonol glycosides from the aerial parts of *Aceriphyllum rossii* and their antioxidant activities. In *Arch. Pharm. Res.* 27 (4), pp. 390–395. DOI: 10.1007/BF02980079.
- Han, L.; Li, W.; Narimatsu, S.; Liu, L.; Fu, H.; Okuda, H.; Koike, K. (2007): Inhibitory effects of compounds isolated from fruit of *Juglans mandshurica* on pancreatic lipase. In *J. Nat. Med.* 61 (2), pp. 184–186. DOI: 10.1007/s11418-006-0109-4.
- Hänsel, R.; Sticher, O.; Steinegger, E. (2010): Pharmakognosie - Phytopharmazie (Springer-Lehrbuch). 9., überarbeitete und aktualisierte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 354-361.
- Harput, U. S.; Saracoglu, I.; Nagatsu, A.; Ogihara, Y. (2002): Iridoid glucosides from *Veronica hederifolia*. In *Chem. Pharm. Bull.* 50 (8), pp. 1106–1108. DOI: 10.1248/cpb.50.1106.

- Hasegawa, M. und Shirato, T. (1952): Flavonoids of various *Prunus* species. I. The flavonoids in the wood of *Prunus yedoensis*. In *J. Am. Chem. Soc.* 74 (23), pp. 6114–6115. DOI: 10.1021/ja01143a513.
- Hashida, K.; Makino, R.; Ohara, S. (2009): Amination of pyrogallol nucleus of condensed tannins and related polyphenols by ammonia water treatment. In *Holzforschung* 63 (3), p. 93. DOI: 10.1515/HF.2009.043.
- Hausser, F. M.; Takeuchi, C.; Yin, H.; Corlett, Stephen, A. (1994): An improved procedure for the oxidative transformation of hydroanthracenones and hydronaphthacenones to hydroxyanthraquinones and hydroxynaphthacenediones. In *J. Org. Chem.* 59 (1), pp. 258–259. DOI: 10.1021/jo00080a047.
- He, Z.-A.; Lu, G.-Z.; Zhu, L.-L.; Wang, Y.-X.; Yan, F.-L.; Zhang, J.-X. (2010): Antibacterial constituents from *Isodon excisoides*. In *J. Chin. Chem. Soc. (Weinheim, Ger.)* 57 (2), pp. 256–259. DOI: 10.1002/jccs.201000039.
- Hellwig, M.; Beer, F.; Witte, S.; Henle, T. (2018): Yeast metabolites of glycated amino acids in beer. In *J. Agric. Food Chem.* 66 (28), pp. 7451–7460. DOI: 10.1021/acs.jafc.8b01329.
- Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. (2005): Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie (Thieme electronic book library). 7., überarb. Aufl. Stuttgart: Thieme, p. 78.
- Hodges, R. und Porte, A. L. (1964): The structure of loliolide. A terpene from *Lolium perenne*. In *Tetrahedron* 20 (6), pp. 1463–1467. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)99140-9.
- Hosoi, S.; Shimizu, E.; Ohno, K.; Yokosawa, R.; Kuninaga, S.; Coskun, M.; Sakushima, A. (2006): Structural studies of zoospore attractants from *Trachelospermum jasminoides* var. *pubescens*. Taxifolin 3-*O*-glycosides. In *Phytochem. Anal.* 17 (1), pp. 20–24. DOI: 10.1002/pca.876.
- Hosseini, S.; Huseini, H. F.; Larijani, B.; Mohammad, K.; Najmizadeh, A.; Nourijelyani, K.; Jamshidi, L. (2014): The hypoglycemic effect of *Juglans regia* leaves aqueous extract in diabetic patients. A first human trial. In *Daru, J. Fac. Pharm., Tehran Univ. Med. Sci.* 22 (1), p. 19. DOI: 10.1186/2008-2231-22-19.
- Hou, S.; Tan, T.; Du, W.; Chen, G. (2017): Chemical constituents from the bark of *Juglans mandshurica* Maxim. and their phenol oxidase inhibitory effects. In *Arch. Phytopathol. Plant Prot.* 50 (9-10), pp. 463–472. DOI: 10.1080/03235408.2017.1328842.

- Hu, L.; Wang, K.; Li, G.; Zhang, R.; Luo, Y.; Si, C.-L.; Wang, J. (2017): Isolation and structural elucidation of heartwood extractives of *Juglans sigillata*. In *Holzforschung* 71 (10). DOI: 10.1515/hf-2017-0036.
- Huang, Y.-L.; Tsujita, T.; Tanaka, T.; Matsuo, Y.; Kouno, I.; Li, D.-P.; Nonaka, G.-I. (2011): Triterpene hexahydroxydiphenoyl esters and a quinic acid purpurogallin carbonyl ester from the leaves of *Castanopsis fissa*. In *Phytochemistry* 72 (16), pp. 2006–2014. DOI: 10.1016/j.phytochem.2011.07.007.
- Huynh, N. V.; Nguyen, T. H. T.; Nguyen, K. P. P.; Hansen, P. E. (2013): Structural studies of the chemical constituents of *Tithonia tagetiflora* Desv. (Asteraceae). In *Magn. Reson. Chem.* 51 (7), pp. 439–443. DOI: 10.1002/mrc.3963.
- IMA (2016). International Mycological Association. Available online at <http://www.mycobank.org/>.
- Ina, H.; Komakid, K.; Iida, H. (1987): Hydroxycinnamylglucoses from *Spiraea thunbergii*. In *Planta Med.* 53 (5), p. 502. DOI: 10.1055/s-2006-962788.
- Index fungorum (2019). Available online at <http://www.indexfungorum.org>.
- Ishimaru, K.; Omoto, T.; Asai, I.; Ezaki, K.; Shimomura, K. (1995): Taxifolin 3-arabinoside from *Fragaria x ananassa*. In *Phytochemistry* 40 (1), pp. 345–347. DOI: 10.1016/0031-9422(95)00204-K.
- Ismayati, M.; Nakagawa-Izumi, A.; Kamaluddin, N. N.; Ohi, H. (2016): Toxicity and feeding deterrent effect of 2-methylanthraquinone from the wood extractives of *Tectona grandis* on the subterranean termites *Coptotermes formosanus* and *Reticulitermes speratus*. In *Insects* 7 (4). DOI: 10.3390/insects7040063.
- Itokawa, H.; Qiao, Y.; Takeya, K. (1991): Anthraquinones, naphthoquinones and naphthohydroquinones from *Rubia oncotricha*. In *Phytochemistry* 30 (2), pp. 637–640. DOI: 10.1016/0031-9422(91)83742-4.
- Iwagawa, T. und Hase, T. (1984): A spiro-bis- γ -lactone glucoside from *Viburnum dilatatum*. In *Phytochemistry* 23 (10), pp. 2299–2301. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)80539-7.
- Jagan Mohan Rao, L.; Yada, H.; Ono, H.; Yoshida, M. (2002): Acylated and non-acylated flavonol monoglycosides from the Indian minor spice Nagkesar (*Mammea longifolia*). In *J. Agric. Food Chem.* 50 (11), pp. 3143–3146. DOI: 10.1021/jf011461m.

- Jang, H. S.; Choi, S. Y.; Jeong, B.; Min, H. J.; Yang, H.; Bae, Y. S. (2018): Chemical constituents of branches and barks of *Juglans mandshurica*. In *Chem. Nat. Compd.* 54 (2), pp. 342–343. DOI: 10.1007/s10600-018-2338-7.
- Jerz, G.; Waibel, R.; Achenbach, H. (2005): Cyclohexanoid protoflavanones from the stem-bark and roots of *Ongokea gore*. In *Phytochemistry* 66 (14), pp. 1698–1706. DOI: 10.1016/j.phytochem.2005.04.031.
- Jiang, W.; Ye, J.; Xie, Y.-G.; Pan, Y.-P.; Zheng, Y.; Qian, X.-P.; Jin, H.-Z. (2016): A new phenyldilactone from *Lespedeza cuneata*. In *J. Asian Nat. Prod. Res.* 18 (2), pp. 200–205. DOI: 10.1080/10286020.2015.1061510.
- Jin, W.; Cai, X. F.; Na, M.; Lee, J. J.; Bae, K. (2007a): Diarylheptanoids from *Alnus hirsuta* inhibit the NF- κ B activation and NO and TNF- α production. In *Biol. Pharm. Bull.* 30 (4), pp. 810–813. DOI: 10.1248/bpb.30.810.
- Jin, W.; Cai, X. F.; Na, M.; Lee, J. J.; Bae, K. (2007b): Triterpenoids and diarylheptanoids from *Alnus hirsuta* inhibit HIF-1 in AGS cells. In *Arch. Pharm. Res.* 30 (4), pp. 412–418. DOI: 10.1007/BF02980213.
- Joe, Y.-K.; Son, J. K.; Park, S.-H.; Lee, I.-J.; Moon, D.-C. (1996): New naphthalenyl glucosides from the roots of *Juglans mandshurica*. In *J. Nat. Prod.* 59 (2), pp. 159–160. DOI: 10.1021/np9600356.
- Joly, C. und Visset, L. (2009): Evolution of vegetation landscapes since the Late Mesolithic on the French West Atlantic coast. In *Review of Palaeobotany and Palynology* 154 (1-4), pp. 124–179. DOI: 10.1016/j.revpalbo.2008.12.011.
- Joly, S. und Nair, M. S. (2001): Efficient enzymatic kinetic resolution of 4-hydroxytetralone and 3-hydroxyindanone. In *Tetrahedron: Asymmetry* 12 (16), pp. 2283–2287. DOI: 10.1016/S0957-4166(01)00404-9.
- Kadota, S.; Takamori, Y.; Nyein, K. N.; Kikuchi, T.; Tanaka, K.; Ekimoto, H. (1990): Constituents of the leaves of *Woodfordia fruticosa* Kurz. I. Isolation, structure, and proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance signal assignments of woodfruticosin (woodfordin C), an inhibitor of deoxyribonucleic acid topoisomerase II. In *Chem. Pharm. Bull.* 38 (10), pp. 2687–2697. DOI: 10.1248/cpb.38.2687.
- Kaewkrud, W.; Otsuka, H.; Ruchirawat, S.; Kanchanapoom, T. (2008): Megastigmane and flavone glycosides from *Strophoblachia fimbriicalyx* Boerl. In *J. Nat. Med.* 62 (1), pp. 124–125. DOI: 10.1007/s11418-007-0192-1.

- Kashiwada, Y.; Ilzuka, H.; Yoshioka, K.; Chen, R.-F.; Nonaka, G.-I.; Nishioka, I. (1990): Tannins and related compounds. XCIII. Occurrence of enantiomeric proanthocyanidins in the leguminosae plants, *Cassia fistula* L. and *C. javanica* L. In *Chem. Pharm. Bull.* 38 (4), pp. 888–893. DOI: 10.1248/cpb.38.888.
- Kashiwada, Y.; Nonaka, G.-I.; Nishioka, I. (1986): Tannins and related compounds. XLV Rhubarb. (5). Isolation and characterization of flavan-3-ol and procyanidin glucosides. In *Chem. Pharm. Bull.* 34 (8), pp. 3208–3222. DOI: 10.1248/cpb.34.3208.
- Kelly, T. R.; Parekh, Nitin, D.; Trachtenberg, Edward, N. (1982): Regiochemical control in the Diels-Alder reaction of substituted naphthoquinones. The directing effects of C-6 oxygen substituents. In *J. Org. Chem.* 47 (25).
- Keserü, G. M.; Nógrádi, M. (Eds.) (1995): The chemistry of natural diarylheptanoids. Vol. 17, Part D, Elsevier, pp. 357-394.
- Khalafy, J. und Bruce, J. M. (2002): Oxidative dehydrogenation of 1-tetralones. Synthesis of juglone, naphthazarin, and α -hydroxyanthraquinones. In *J. Sci., Islamic Repub. Iran* 13 (2), pp. 131–140.
- Kijima, H.; Otsuka, H.; Ide, T.; Ogimi, C.; Hirata, E.; Takushi, A.; Takeda, Y. (1996): Glycosides of megastigmane and of the simple alcohols from *Alangium premnifolium*. In *Phytochemistry* 42 (3), pp. 723–727. DOI: 10.1016/0031-9422(96)00054-4.
- Kim, H.; Ralph, J.; Lu, F.; Ralph, S. A.; Boudet, A.-M.; MacKay, J. J.; Sederoff, R. R.; Ito, T.; Kawai, S.; Ohashi, H.; Higuchi, Takayoshi (2003): NMR analysis of lignins in CAD-deficient plants Part 1. Incorporation of hydroxycinnamaldehydes and hydroxybenzaldehydes into lignins. In *Org. Biomol. Chem.* 1 (2), pp. 268–281. DOI: 10.1039/B209686B.
- Kim, K. H.; Chang, S. W.; Ryu, S. Y.; Choi, S. U.; Lee, K. R. (2009): Phytochemical constituents of *Nelumbo nucifera*. In *Nat. Prod. Sci.* 15 (2), pp. 90–95.
- Kim, K. H.; Moon, E.; Choi, S. U.; Pang, C.; Kim, S. Y.; Lee, K. R. (2015a): Identification of cytotoxic and anti-inflammatory constituents from the bark of *Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) F.A. Barkley. In *J. Ethnopharmacol.* 162, pp. 231–237. DOI: 10.1016/j.jep.2014.12.071.
- Kim, K. H.; Moon, E.; Lee, S. R.; Park, K. J.; Kim, S. Y.; Choi, S. U.; Lee, K. R. (2015b): Chemical constituents of the seeds of *Raphanus sativus* and their biological activity. In *J. Braz. Chem. Soc.* DOI: 10.5935/0103-5053.20150222.

- Kim, M.-R.; Lee, S.-K.; Kim, C.-S.; Kim, K.-S.; Moon, D.-C. (2004): Phytochemical constituents of *Carpesium macrocephalum* Fr. et SAV. In *Arch. Pharm. Res.* 27 (10), pp. 1029–1033. DOI: 10.1007/BF02975426
- Kim, S. B.; Chang, B. Y.; Jo, Y. H.; Lee, S. H.; Han, S.-B.; Hwang, B. Y.; Kim, S. Y.; Lee, M. K. (2013): Macrophage activating activity of pyrrole alkaloids from *Morus alba* fruits. In *J. Ethnopharmacol.* 145 (1), pp. 393–396. DOI: 10.1016/j.jep.2012.11.007.
- Kimura, J. und Maki, N. (2002): New loliolide derivatives from the brown alga *Undaria pinnatifida*. In *J. Nat. Prod.* 65 (1), pp. 57–58. DOI: 10.1021/np0103057.
- Kodama, H.; Fujimori, T.; Kato, K. (1984): Glucosides of ionone-related compounds in several *Nicotiana* species 23 (3), pp. 583–585. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)80386-6.
- Kokubun, T.; Veitch, N. C.; Bridge, P. D.; Simmonds, M. S. J. (2003): Dihydroisocoumarins and a tetralone from *Cytospora eucalypticola*. In *Phytochemistry* 62 (5), pp. 779–782. DOI: 10.1016/S0031-9422(02)00606-4.
- Korul'kina, L. M.; Shul'ts, E. E.; Zhusupova, G. E.; Abilov, Z. A.; Erzhanov, K. B.; Chaudri, M. I. (2004): Biologically active compounds from *Limonium gmelinii* and *L. popovii* I. In *Chem. Nat. Compd.* 40 (5), pp. 465–471. DOI: 10.1007/s10600-005-0012-3.
- Korver, O. und Wilkins, C. K. (1971): Circular dichroism spectra of flavanols. In *Tetrahedron* 27 (22), pp. 5459–5465. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)91712-0.
- Kubitzki, K.; Rohwer, J. G.; Bittrich, V. (1993): Flowering Plants · Dicotyledons. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Kwik-Urbe, C. und Bektash, R. (2008): Cocoa flavanols. Measurement, bioavailability and bioactivity. In *Asia Pac. J. Clin. Nutr.* 17 Suppl 1.
- Lal, C.; Raja, A. S. M.; Pareek, P. K.; Shakyawar, D. B.; Sharma, K. K.; Sharma, M. C. (2011): *Juglans nigra*. Chemical constitution and its application on Pashmina (Cashmere) fabric as a dye. In *J. Nat. Prod. Plant Resour.* 1 (4), pp. 13–19.
- Le Cai; Liu, C.-S.; Fu, X.-W.; Shen, X.-J.; Yin, T.-P.; Yang, Y.-B.; Ding, Z.-T. (2012): Two new glucosides from the pellicle of the walnut (*Juglans regia*). In *Nat. Prod. Bioprospect.* 2 (4), pp. 150–153. DOI: 10.1007/s13659-012-0009-0.
- Lee, J. S.; Yoo, H.; Suh, Y. G.; Jung, J. K.; Kim, J. (2008): Structure-activity relationship of pentacyclic triterpene esters from *Uncaria rhynchophylla* as inhibitors of phospholipase C γ 1. In *Planta Med.* 74 (12), pp. 1481–1487. DOI: 10.1055/s-2008-1081348.

- Lee, S.; Song, I.-H.; Lee, J.-H.; Yang, W.-Y.; Oh, K.-B.; Shin, J. (2014): Sortase A inhibitory metabolites from the roots of *Pulsatilla koreana*. In *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 24 (1), pp. 44–48. DOI: 10.1016/j.bmcl.2013.12.006.
- Lee, S.-Y.; Choi, S.-U.; Lee, K.-R. (2011): Three new megastigmane glycosides from *Hylomecon vernalis*. In *Bull. Korean Chem. Soc.* 32 (10), pp. 3813–3816. DOI: 10.5012/bkcs.2011.32.10.3813.
- Lee, Y. A.; CHO, E. J.; Tanaka, T.; Yokozawa, T. (2007): Inhibitory activities of proanthocyanidins from *Persimmon* against oxidative stress and digestive enzymes related to diabetes. In *J Nutr Sci Vitaminol* 53 (3), pp. 287–292. DOI: 10.3177/jnsv.53.287.
- Lee, Y. J.; Cui, J.; Lee, J.; Han, A.-R.; Lee, E. B.; Jang, H. H.; Seo, E. K. (2016): Cytotoxic compounds from *Juglans sinensis* Dode display anti-proliferative activity by inducing apoptosis in human cancer cells. In *Molecules* 21 (1), E120. DOI: 10.3390/molecules21010120.
- Leo, M. de; Braca, A.; Sanogo, R.; Cardile, V.; DeTommasi, N.; Russo, A. (2006): Antiproliferative activity of *Pteleopsis suberosa* leaf extract and its flavonoid components in human prostate carcinoma cells. In *Planta Med.* 72 (7), pp. 604–610. DOI: 10.1055/s-2006-931556.
- Li, C.; Liu, J.-X.; Zhao, L.; Di, D. L.; Meng, M.; Jiang, S.-X. (2008a): Capillary zone electrophoresis for separation and analysis of four diarylheptanoids and an α -tetralone derivative in the green walnut husks (*Juglans regia* L.). In *J. Pharm. Biomed. Anal.* 48 (3), pp. 749–753. DOI: 10.1016/j.jpba.2008.07.016.
- Li, G.; Lee, S.-Y.; Lee, K.-S.; Lee, S.-W.; Kim, S.-H.; Lee, S.-H.; Lee, C.-S.; Woo, M.-H.; Son, J.-K. (2003a): DNA topoisomerases I and II inhibitory activity of constituents isolated from *Juglans mandshurica*. In *Arch. Pharm. Res.* 26 (6), pp. 466–470. DOI: 10.1007/BF02976864.
- Li, G.; Xu, M.-L.; Choi, H.-G.; Lee, S.-H.; Jahng, Y.-D.; Lee, C.-S.; Moon, D.-C.; Woo, M.-H.; Son, J. K. (2003b): Four new diarylheptanoids from the roots of *Juglans mandshurica*. In *Chem. Pharm. Bull.* 51 (3), pp. 262–264. DOI: 10.1002/chin.200334202.
- Li, J.; Xu, K.-P.; Zou, Z.-X.; Zou, H.; Long, H.-P.; Tan, L.-H.; Liu, R.-H.; Wang, Y.-K.; Xu, P.-S.; Tan, G.-S. (2017): Two new compounds from the green peel of *Juglans mandshurica*. In *J. Asian Nat. Prod. Res.* 19 (11), pp. 1087–1092. DOI: 10.1080/10286020.2017.1295228.

- Li, S.; Shi, Y.; Shang, X.-Y.; Cui, B.-S.; Yuan, Y.; Chen, X.-G.; Yang, Y.-C.; Shi, J.-G. (2009): Triterpenoids from the roots of *Pterospermum heterophyllum* Hance. In *J. Asian Nat. Prod. Res.* 11 (7), pp. 652–657. DOI: 10.1080/10286020902964248.
- Li, X.-L.; Cheng, X.; Yang, L.-M.; Wang, R.-R.; Zheng, Y.-T.; Xiao, W.-L.; Zhao, Y.; Xu, G.; Lu, Y.; Chang, Y.; Zheng, Qi-Tai; Zhao, Qin-Shi; Sun, Han-Dong (2006): Dichotomains A and B. Two new highly oxygenated phenolic derivatives from *Dicranopteris dichotoma*. In *Org. Lett.* 8 (9), pp. 1937–1940. DOI: 10.1021/ol060535i.
- Li, X.-W.; Guo, Z.-T.; Zhao, Y.; Zhao, Z.; Hu, J.-F. (2010): Chemical constituents from *Saussurea cordifolia*. In *Phytochemistry* 71 (5-6), pp. 682–687. DOI: 10.1016/j.phytochem.2009.12.016.
- Li, Y.-X.; Ruan, H.; Zhou, X.; Zhang, Y.; Pi, H.; Wu, J. (2008b): Cytotoxic diarylheptanoids from pericarps of *Juglans cathayensis* Dode. In *Chem. Res. Chin. Univ.* 24 (4), pp. 427–429. DOI: 10.1016/S1005-9040(08)60089-6.
- Liang, D.; Liu, Y.; Hao, Z.; Zhang, Q.; Chen, R.; Yu, D. (2012): Chemical constituents from the aerial parts of *Lysimachia clethroides*. In *Chin. J. Chem.* 30 (6), pp. 1269–1272. DOI: 10.1002/cjoc.201100740.
- Liang, J.; Peng, X.; Zhou, J.; Zhou, M.; Ruan, H. (2017): Diarylheptanoids from the fresh pericarps of *Juglans sigillata*. In *Nat. Prod. Res.*, pp. 1–7. DOI: 10.1080/14786419.2017.1419235.
- Lide, David R. (Ed.) (2005): CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data. 86. ed. Boca Raton: CRC Press, p. 8-70.
- Lin, H.-C. und Lee, S.-S. (2012): Dibenzocycloheptanoids from the leaves of *Cinnamomum subavenium*. In *J. Nat. Prod.* 75 (10), pp. 1735–1743. DOI: 10.1021/np300402k.
- Lin, S.; Wang, S.; Liu, M.; Gan, M.; Li, S.; Yang, Y.; Wang, Y.; He, W.; Shi, J. (2007): Glycosides from the stem bark of *Fraxinus sieboldiana*. In *J. Nat. Prod.* 70 (5), pp. 817–823. DOI: 10.1021/np0700467.
- Lin, W.-Y.; Peng, C.-F.; Tsai, I.-L.; Chen, J.-J.; Cheng, M.-J.; Chen, I.-S. (2005): Antitubercular constituents from the roots of *Engelhardia roxburghiana*. In *Planta Med.* 71 (2), pp. 171–175. DOI: 10.1055/s-2005-837786.
- Liou, J.-R.; El-Shazly, M.; Du, Y.-C.; Tseng, C.-N.; Hwang, T.-L.; Chuang, Y.-L.; Hsu, Y.-M.; Hsieh, P.-W.; Wu, C.-C.; Chen, S.-L.; Hou, Ming-Feng; Chang, Fang-Rong; Wu, Yang-Chang (2013): 1,5-Diphenylpent-3-en-1-yne and methyl naphthalene carboxylates from

- Lawsonia inermis* and their anti-inflammatory activity. In *Phytochemistry* 88, pp. 67–73. DOI: 10.1016/j.phytochem.2012.11.010.
- Liu, C. (2012): Chemical constituents from the seed coat of *Juglans regia*. In *China J. Chin. Mater. Med.* 37 (10), pp. 1417–1421. DOI: 10.4268/cjcmm20121015.
- Liu, H.-B.; Cui, C.-B.; Cai, B.; Gu, Q.-Q.; Zhang, D.-Y.; Zhao, Q.-C.; Guan, H.-S. (2005): Pterocaraine, a new diarylheptanoid from *Pterocarya tonkinesis*, its cell cycle inhibition at G0/G1 phase and induction of apoptosis in HCT-15 and K562 cells. In *Chin. Chem. Lett.* 16 (2), pp. 215–218.
- Liu, J. X.; Di, D. L.; Huang, X. Y.; Li, C. (2007): Two new diarylheptanoids from the pericarps of *Juglans regia* L. In *Chin. Chem. Lett.* 18 (8), pp. 943–946. DOI: 10.1016/j.cclet.2007.05.028.
- Liu, J.-X.; Di, D. L.; Wei, X.-N.; Han, Y. (2008a): Cytotoxic diarylheptanoids from the pericarps of walnuts (*Juglans regia*). In *Planta Med.* 74 (7), pp. 754–759. DOI: 10.1055/s-2008-1074536.
- Liu, L.; Li, W.; Koike, K.; Zhang, S.; Nikaido, T. (2004a): New α -tetralonyl glucosides from the fruit of *Juglans mandshurica*. In *Chem. Pharm. Bull.* 52 (5), pp. 566–569. DOI: 10.1248/cpb.52.566.
- Liu, L.; Satou, T.; Koike, K.; Li, W.; Nikaido, T. (2004b): Studies on the cytotoxicity of compounds from fruits of *Juglans mandshurica*. In *Nat. Med. (Tokyo, Jpn.)* 58 (5), pp. 226–229.
- Liu, Q.; Zhao, P.; Li, X.-C.; Jacob, M. R.; Yang, C.-R.; Zhang, Y.-J. (2010): New α -tetralone galloylglucosides from the fresh pericarps of *Juglans sigillata*. In *Helv. Chim. Acta* 93 (2). DOI: 10.1002/hlca.200900177.
- Liu, R.; Lu, Y.; Wu, T.; Pan, Y. (2008b): Simultaneous isolation and purification of mollugin and two anthraquinones from *Rubia cordifolia* by HSCCC. In *Chroma* 68 (1-2), pp. 95–99. DOI: 10.1365/s10337-008-0629-z.
- Lu, Y.; Demleitner, M. F.; Song, L.; Rychlik, M.; Huang, D. (2016): Oligomeric proanthocyanidins are the active compounds in *Abelmoschus esculentus* Moench for its α -amylase and α -glucosidase inhibition activity. In *J. Funct. Foods* 20, pp. 463–471. DOI: 10.1016/j.jff.2015.10.037.

- Lu, Y.; Hu, R.; Dai, Z.; Pan, Y. (2010): Preparative separation of anti-oxidative constituents from *Rubia cordifolia* by column-switching counter-current chromatography. In *J. Sep. Sci.* 33 (14), pp. 2200–2205. DOI: 10.1002/jssc.201000173.
- Luo, J. J.; Yang, B.; Zeng, Y.; Li, C. (2012): Chemical constituents from the flower of *Juglans regia*. In *J. Chin. Med. Mater.* 35 (10), pp. 1614–1616.
- Machida, K. und Kikuchi, M. (1994): Studies on the constituents of *Viburnum* Species. VIII. γ -lactone glycosides from the leaves of *Viburnum wrightii* MIQ. In *Chem. Pharm. Bull.* 42 (7), pp. 1388–1392. DOI: 10.1248/cpb.42.1388.
- Machida, K.; Matsuoka, E.; Kasahara, T.; Kikuchi, M. (2005): Studies on the constituents of *Juglans* species. I. Structural determination of (4*S*)- and (4*R*)-4-hydroxy- α -tetralone derivatives from the fruit of *Juglans mandshurica* MAXIM. var. *sieboldiana* MAKINO. In *Chem. Pharm. Bull.* 53 (8), pp. 934–937. DOI: 10.1248/cpb.53.934.
- Manning, W. E. (1978): The classification within the Juglandaceae. In *Ann. Mo. Bot. Gard.* 65 (4), p. 1058. DOI: 10.2307/2398782.
- Manos, P. S.; Soltis, P. S.; Soltis, D. E.; Manchester, S. R.; Oh, S.-H.; Bell, C. D.; Dilcher, D. L.; Stone, D. E. (2007): Phylogeny of extant and fossil Juglandaceae inferred from the integration of molecular and morphological data sets. In *Systematic biology* 56 (3), pp. 412–430. DOI: 10.1080/10635150701408523.
- Manos, P. S. und Stone, D. E. (2001): Evolution, phylogeny, and systematics of the Juglandaceae. In *Ann. Mo. Bot. Gard.* 88 (2), p. 231. DOI: 10.2307/2666226.
- Matsumoto, T.; Nakamura, S.; Nakashima, S.; Ohta, T.; Ogawa, K.; Fukaya, M.; Tsukioka, J.; Hasei, T.; Watanabe, T.; Matsuda, H. (2017): Neolignan and megastigmane glucosides from the aerial parts of *Isodon japonicus* with cell protective effects on BaP-induced cytotoxicity. In *Phytochemistry* 137, pp. 101–108. DOI: 10.1016/j.phytochem.2017.02.007.
- Matsunami, K.; Otsuka, H.; Takeda, Y. (2010): Structural revisions of blumenol C glucoside and byzantionoside B. In *Chem. Pharm. Bull.* 58 (3), pp. 438–441. DOI: 10.1248/cpb.58.438.
- McGranahan, G. und Leslie, C. (1991): Walnuts (*Juglans*). In *Acta Hortic.* (290), pp. 907–974. DOI: 10.17660/ActaHortic.1991.290.20.
- Melos, J. L. R.; Silva, L. B.; Peres, M. T. L. P.; Mapeli, A. M.; Faccenda, O.; Anjos, H. H.; Torres, T. G.; Tiviroli, S. C.; Batista, A. L.; Almeida, F. G. N.; Flauzino, Natasha S.; Tibana, Letícia A.; Hess, Sônia C.; Honda, Neli K. (2007): Constituintes químicos e avaliação do

- potencial alelopático de *Adiantum tetraphyllum* Humb. & Bonpl. Ex. Willd (Pteridaceae). In *Quim. Nova* 30 (2), pp. 292–297. DOI: 10.1590/S0100-40422007000200010.
- Min, B. S.; Lee, H. K.; Lee, S. M.; Kim, Y. H.; Bae, K. H.; Otake, T.; Nakamura, N.; Hattori, M. (2002): Anti-human immunodeficiency virus-type 1 activity of constituents from *Juglans mandshurica*. In *Arch. Pharm. Res.* 25 (4), pp. 441–445. DOI: 10.1007/BF02976598.
- Min, B.-S.; Lee, S.-Y.; Kim, J.-H.; Lee, J.-K.; Kim, T.-J.; Kim, D.-H.; Kim, Y.-H.; Joung, H.; Lee, H.-K.; Nakamura, N.; Miyashiro, Hirotsugu; Hattori, Masao (2003): Anti-complement activity of constituents from the stem-bark of *Juglans mandshurica*. In *Biol. Pharm. Bull.* 26 (7), pp. 1042–1044. DOI: 10.1248/bpb.26.1042.
- Min, B.-S.; Nakamura, N.; Miyashiro, H.; Kim, Y. H.; Hattori, M. (2000): Inhibition of human immunodeficiency virus type 1 reverse transcriptase and ribonuclease H activities by constituents of *Juglans mandshurica*. In *Chem. Pharm. Bull.* 48 (2), pp. 194–200. DOI: 10.1248/cpb.48.194.
- Min, B.-S.; Youn, U.-J.; Bae, K.-H. (2008): Cytotoxic compounds from the stem bark of *Magnolia obovata*. In *Nat. Prod. Sci.* 14, pp. 90–94.
- Mirbadalzadeh, R. und Shirdel, Z. (2010): Evaluation of the blood glucose reducing effects of walnut green husk extract in diabetic rats. In *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* 5 (3), pp. 145–147.
- Miyase, T.; Ueno, A.; Takizawa, N.; Kobayashi, H.; Oguchi, H. (1988): Studies on the glycosides of *Epimedium grandiflorum* MORR. var. *thunbergianum* (Miq.) NAKAI. III. In *Chem. Pharm. Bull.* 36 (7), pp. 2475–2484. DOI: 10.1248/cpb.36.2475.
- Morihara, M.; Sakurai, N.; Inoue, T.; Kawai, K.-I.; Nagai, M. (1997): Two novel diarylheptanoid glucosides from *Myrica gale* var. *tomentosa* and absolute structure of plane-chiral galeon. In *Chem. Pharm. Bull.* 45 (5), pp. 820–823. DOI: 10.1248/cpb.45.820.
- Morikawa, T.; Zhang, Y.; Nakamura, S.; Matsuda, H.; Muraoka, O.; Yoshikawa, M. (2007): Bioactive constituents from Chinese natural medicines. XXII. Absolute structures of new megastigmane glycosides, sedumosides E1, E2, E3, F1, F2, and G, from *Sedum sarmentosum* (Crassulaceae). In *Chem. Pharm. Bull.* 55 (3), pp. 435–441. DOI: 10.1248/cpb.55.435.
- Morita, T. und Aoki, H. (1974): Isosclerone, a new metabolite of *Sclerotinia sclerotiorum* (Lib.) De Bary. In *Agric. Biol. Chem.* 38 (8), pp. 1501–1505. DOI: 10.1080/00021369.1974.10861354.

- Mouhajib, F.; Hudson, J. B.; Rejdali, M.; Towers, G.H.N. (2008): Multiple antiviral activities of endemic medicinal plants used by Berber peoples of Morocco. In *Pharm. Biol. (Abingdon, U. K.)* 39 (5), pp. 364–374. DOI: 10.1076/phbi.39.5.364.5892.
- Müller, W.-U. und Leistner, E. (1978): Aglycones and glycosides of oxygenated naphthalenes and a glycosyltransferase from *Juglans*. In *Phytochemistry* 17 (10), pp. 1739–1742.
- Murai, F.; Tagawa, M.; Ohishi, H. (1992): Absolute structure of kiwiionoside as a precursor of loliolide and actinidiolide, from *Actinidia chinensis*. In *Planta Med.* 58 (01), pp. 112–113. DOI: 10.1055/s-2006-96140.
- Muraoka, O.; Morikawa, T.; Zhang, Y.; Ninomiya, K.; Nakamura, S.; Matsuda, H.; Yoshikawa, M. (2009): Novel megastigmanes with lipid accumulation inhibitory and lipid metabolism-promoting activities in HepG2 cells from *Sedum sarmentosum*. In *Tetrahedron* 65 (21), pp. 4142–4148. DOI: 10.1016/j.tet.2009.03.040.
- Nahrstedt, A.; Vetter, U.; Hammerschmidt, F. (1981): Zur Kenntnis des Wasserdampfdestillates der Blätter von *Juglans regia*. In *Planta Med.* 42 (08), pp. 313–332. DOI: 10.1055/s-2007-971652.
- Nakabayashi, R.; Kusano, M.; Kobayashi, M.; Tohge, T.; Yonekura-Sakakibara, K.; Kogure, N.; Yamazaki, M.; Kitajima, M.; Saito, K.; Takayama, H. (2009): Metabolomics-oriented isolation and structure elucidation of 37 compounds including two anthocyanins from *Arabidopsis thaliana*. In *Phytochemistry* 70 (8), pp. 1017–1029. DOI: 10.1016/j.phytochem.2009.03.021.
- Nakajima, N.; Saito, A.; Tanaka, A.; Ubukata, M. (2003): Synthetic studies of proanthocyanidins. Part 4. The synthesis of procyanidin B1 and B4. TMSOTf-catalyzed cyclization of catechin and epicatechin condensation. In *Heterocycles* 61 (1), p. 287. DOI: 10.3987/COM-03-S37.
- Nakanishi, T.; Iida, N.; Inatomi, Y.; Murata, H.; Inada, A.; Murata, J.; Lang, F. A.; Iinuma, M.; Tanaka, T. (2004): Neolignan and flavonoid glycosides in *Juniperus communis* var. *depressa*. In *Phytochemistry* 65 (2), pp. 207–213. DOI: 10.1016/j.phytochem.2003.10.025.
- Nakaoki, T. und Morita, N. (1958): Studies on the medicinal resources. X. Component of the leaves of *Juglans regia* L. var. *sinensis* C, DC. In *J. Pharm. Soc. Jpn.* 78 (5), pp. 521–522. DOI: 10.1248/yakushi1947.78.5_521.
- National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Ed.) (2003): ACS Publications.

- Nguyen, P.-H.; Choi, H. S.; Ha, T. K. Q.; Seo, J. Y.; Yang, J.-L.; Jung, D.-W.; Williams, D. R.; Oh, W.-K. (2017): Anthraquinones from *Morinda longissima* and their insulin mimetic activities via AMP-activated protein kinase (AMPK) activation. In *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 27 (1), pp. 40–44. DOI: 10.1016/j.bmcl.2016.11.034.
- Nonaka, G.; Goto, Y.; Kinjo, J.-E.; Nohara, T.; Nishioka, I. (1987): Tannins and related compounds. LII. Studies on the constituents of the leaves of *Thujopsis dolabrata* SIEB. et ZUCC. In *Chem. Pharm. Bull.* 35 (3), pp. 1105–1108. DOI: 10.1248/cpb.35.1105.
- Nonaka, G.; Nishioka, I.; Nagasawa, T.; Oura, H. (1981): Tannins and related compounds. I. Rhubarb (1). In *Chem. Pharm. Bull.* 29 (10), pp. 2862–2870. DOI: 10.1248/cpb.29.2862.
- Nong, X.-H.; Zheng, Z.-H.; Zhang, X.-Y.; Lu, X.-H.; Qi, S.-H. (2013): Polyketides from a marine-derived fungus *Xylariaceae* sp. In *Mar. Drugs* 11 (5), pp. 1718–1727. DOI: 10.3390/md11051718.
- Okoye, F. B. C.; Debbab, A.; Wray, V.; Esimone, C. O.; Osadebe, P. O.; Proksch, P. (2014): A phenyldilactone, bisnorsesquiterpene, and cytotoxic phenolics from *Maytenus senegalensis* leaves. In *Tetrahedron Lett.* 55 (28), pp. 3756–3760. DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.05.058.
- Orihara, Y. (1992): Biotransformation of isoeugenol and eugenol by cultured cells of *Eucalyptus perriniana*. In *Phytochemistry* 31 (2), pp. 827–831. DOI: 10.1016/0031-9422(92)80168-E.
- Otsuka, H. (1994): Linarionosides A–C and acyclic monoterpene diglucosides from *Linaria japonica*. In *Phytochemistry* 37 (2), pp. 461–465. DOI: 10.1016/0031-9422(94)85080-1.
- Otsuka, H.; Zhong, X.-N.; Hirata, E.; Shinzato, T.; Takeda, Y. (2001): Myrsiniosides A–E. Megastigmane glycosides from the leaves of *Myrsine seguinii* LEV. In *Chem. Pharm. Bull.* 49 (9), pp. 1093–1097. DOI: 10.1248/cpb.49.1093.
- Pabst, A.; Barron, D.; Sémon, E.; Schreier, P. (1992): Two diastereomeric 3-oxo- α -ionol β -D-glucosides from raspberry fruit. In *Phytochemistry* 31 (5), pp. 1649–1652. DOI: 10.1016/0031-9422(92)83121-E.
- Pascual Teresa, J. de; Barrero, A. F.; San Feliciano, A.; Grande, M.; Medarde, M. (1978): Kudtdiol, new sesquiterpene alcohol from *Jasonia glutinosa* D. C. In *Tetrahedron Lett.* 19 (43), pp. 4141–4144. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)95165-2.
- Pauli, G. F.; Friesen, J. B.; Gödecke, T.; Farnsworth, N. R.; Glodny, B. (2010): Occurrence of progesterone and related animal steroids in two higher plants. In *J. Nat. Prod.* 73 (3), pp. 338–345. DOI: 10.1021/np9007415.

- Peng, Y.-l.; Li, D.-m.; Liu, G.-M. (2013): Chemical constituents in shells of *Juglans sigillata*. In *Chin. Tradit. Herb. Drugs* 44 (12), pp. 1534–1538. DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.12.003
- Pereira, J. A.; Oliveira, I.; Sousa, A.; Valentão, P.; Andrade, P. B.; Ferreira, I. C. F. R.; Ferreres, F.; Bento, A.; Seabra, R. M.; Estevinho, L. (2007): Walnut (*Juglans regia* L.) leaves. Phenolic compounds, antibacterial activity and antioxidant potential of different cultivars. In *Food Chem. Toxicol.* 45 (11), pp. 2287–2295. DOI: 10.1016/j.fct.2007.06.004.
- Perold, G. W.; Carlton, L.; Howard, A. S.; Michael, J. P. (1988): The structure of leudrin, and the nucleophilic substitution of its primary hydroxy group by bromine. In *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (4), p. 881. DOI: 10.1039/P19880000881.
- Phatangare, N. D.; Deshmukh, K. K.; V. D., M.; Hase, G. J.; Gaje, T. R. (2017): Isolation and characterization of phytol from *Justicia gendarussa* Burm. f.-An anti-inflammatory compound. In *Int. J. Pharm. Phyto. Res.* 9 (6). DOI: 10.25258/phyto.v9i6.8192.
- Pieroni, Andrea; Pardo de Santayana, Manuel; Puri, Rajindra K. (Eds.) (2010): Ethnobotany in the new Europe. People, health, and wild plant resources. ebrary, Inc. New York: Berghahn Books, pp. 101-161.
- Pitschmann, A.; Zehl, M.; Atanasov, A. G.; Dirsch, V. M.; Heiss, E.; Glasl, S. (2014): Walnut leaf extract inhibits PTP1B and enhances glucose-uptake *in vitro*. In *J. Ethnopharmacol.* 152 (3), pp. 599–602. DOI: 10.1016/j.jep.2014.02.017.
- Poss, A. J. und Belter, R. K. (1988): Vitamin C in organic synthesis: reaction with *p*-hydroxybenzyl alcohol derivatives. In *J. Org. Chem.* 53, pp. 1535–1540. DOI: 10.1021/jo00242a037
- Qadan, F.; Thewaini, A.-J.; Ali, D. A.; Afifi, R.; Elkhawad, A.; Matalka, K. Z. (2005): The antimicrobial activities of *Psidium guajava* and *Juglans regia* leaf extracts to acne-developing organisms. In *The American journal of Chinese medicine* 33 (2), pp. 197–204. DOI: 10.1142/S0192415X05002783.
- Qin, J.-J.; Jin, H.-Z.; Zhu, J.-X.; Fu, J.-J.; Zeng, Q.; Cheng, X.-R.; Zhu, Y.; Shan, L.; Zhang, S.-D.; Pan, Y.-X.; Zhang, Wei-Dong (2010): New sesquiterpenes from *Inula japonica* Thunb. with their inhibitory activities against LPS-induced NO production in RAW264.7 macrophages. In *Tetrahedron* 66 (48), pp. 9379–9388. DOI: 10.1016/j.tet.2010.09.091.

- Rahimzadeh, M.; Jahanshahi, S.; Moein, S.; Moein, M. R. (2014): Evaluation of alpha- amylase inhibition by *Urtica dioica* and *Juglans regia* extracts. In *Iran. J. Basic Med. Sci.* 17 (6), pp. 465–469. DOI: 10.22038/ijbms.2014.2933.
- Rather, M. A.; Dar, B. A.; Dar, M. Y.; Wani, B. A.; Shah, W. A.; Bhat, B. A.; Ganai, B. A.; Bhat, K. A.; Anand, R.; Qurishi, M. A. (2012): Chemical composition, antioxidant and antibacterial activities of the leaf essential oil of *Juglans regia* L. and its constituents. In *Phytomedicine* 19 (13), pp. 1185–1190. DOI: 10.1016/j.phymed.2012.07.018.
- Rayyan, S.; Fossen, T.; Nateland, H. S.; Andersen, Ø. M. (2005): Isolation and identification of flavonoids, including flavone rotamers, from the herbal drug ‘*Drataegi folium cum flore*’ (Hawthorn). In *Phytochem. Anal.* 16 (5), pp. 334–341. DOI: 10.1002/pca.853.
- Rinaldo, D.; Batista, J. M.; Rodrigues, J.; Benfatti, A. C.; Rodrigues, C. M.; Dos Santos, L. C.; Furlan, M.; Vilegas, W. (2010): Determination of catechin diastereomers from the leaves of *Byrsonima* species using chiral HPLC-PAD-CD. In *Chirality* 22 (8), pp. 726–733. DOI: 10.1002/chir.20824.
- Rios, L. Y.; Bennett, R. N.; Lazarus, S. A.; Révész, C.; Scalbert, A.; Williamson, G. (2002): Cocoa procyanidins are stable during gastric transit in humans. In *Am. J. Clin. Nutr.* 76 (5), pp. 1106–1110. DOI: 10.1093/ajcn/76.5.1106.
- Ritchie, R. G. S.; Cyr, N.; Korsch, B.; Koch, H. J.; Perlin, A. S. (1975): Carbon-13 chemical shifts of furanosides and cyclopentanols. Configurational and conformational influences. In *Can. J. Chem.* 53 (10), pp. 1424–1433. DOI: 10.1139/v75-197.
- Robins, R. I.; Payne, J.; Rhodes, M. J. C. (1986): The production of anthraquinones by cell suspension cultures of *Cinchona ledgeriana*. In *Phytochemistry* 25 (10), pp. 2327–2334. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)81689-1.
- Robyt, J. F. (1998): Essentials of carbohydrate chemistry (Springer Advanced Texts in Chemistry). New York, NY: Springer, pp. 48-50.
- Sadorn, K.; Saepua, S.; Boonyuen, N.; Boonruangprapa, T.; Rachtawee, P.; Pittayakhajonwut, P. (2018): Antimicrobial activity and cytotoxicity of xanthoquinodin analogs from the fungus *Cytospora eugeniae* BCC42696. In *Phytochemistry* 151, pp. 99–109. DOI: 10.1016/j.phytochem.2018.04.001.
- Saito, A.; Nakajima, N.; Tanaka, A.; Ubukata, M. (2002): Synthetic studies of proanthocyanidins. Part 2. Stereoselective gram-scale synthesis of procyanidin-B3. In *Tetrahedron* 58 (39), pp. 7829–7837. DOI: 10.1016/S0040-4020(02)00936-5.

- Saito, A.; Tanaka, A.; Ubukata, M.; Nakajima, N. (2004): Efficient stereoselective synthesis of proanthocyanidin trimers with -TMSOTf-catalyzed intermolecular condensation. In *Synlett* (6), pp. 1069–1073. DOI: 10.1055/s-2004-822905.
- Sakushima, A. und Nishibe, S. (1988): Taxifolin 3-arabinoside from *Trachelospermum jasminoides* var. *pubescens*. In *Phytochemistry* 27 (3), pp. 948–950. DOI: 10.1016/0031-9422(88)84132-3.
- Salimi, M.; Ardestaniyan, M. H.; Mostafapour Kandelous, H.; Saeidnia, S.; Gohari, A. R.; Amanzadeh, A.; Sanati, H.; Sepahdar, Z.; Ghorbani, S. (2014): Anti-proliferative and apoptotic activities of constituents of chloroform extract of *Juglans regia* leaves. In *Cell Prolif.* 47 (2), pp. 172–179. DOI: 10.1111/cpr.12090.
- Salimi, M.; Majd, A.; Sepahdar, Z.; Azadmanesh, K.; Irian, S.; Ardestaniyan, M. H.; Hedayati, M. H.; Rastkari, N. (2012): Cytotoxicity effects of various *Juglans regia* (walnut) leaf extracts in human cancer cell lines. In *Pharm. Biol. (Abingdon, U. K.)* 50 (11), pp. 1416–1422. DOI: 10.3109/13880209.2012.682118.
- Salum, M. L.; Robles, C. J.; Erra-Balsells, R. (2010): Photoisomerization of ionic liquid ammonium cinnamates. One-pot synthesis-isolation of *Z*-cinnamic acids. In *Org. Lett.* 12 (21), pp. 4808–4811. DOI: 10.1021/ol1019508.
- Samy, M. N.; Hamed, A. N. E.-S.; Sugimoto, S.; Otsuka, H.; Kamel, M. S.; Matsunami, K. (2016): Officinalioside, a new lignan glucoside from *Borago officinalis* L. In *Nat. Prod. Res.* 30 (8), pp. 967–972. DOI: 10.1080/14786419.2015.1088540.
- Samy, M. N.; Sugimoto, S.; Matsunami, K.; Otsuka, H.; Kamel, M. S. (2014a): Bioactive compounds from the leaves of *Eugenia uniflora*. In *J. Nat. Prod.* 7, pp. 37–47.
- Samy, M. N.; Sugimoto, S.; Matsunami, K.; Otsuka, H.; Kamel, M. S. (2014b): Taxiphyllin 6'-*O*-gallate, actinidioionoside 6'-*O*-gallate and myricetrin 2''-*O*-sulfate from the leaves of *Syzygium samarangense* and their biological activities. In *Chem. Pharm. Bull.* 62 (11), p. 1151. DOI: 10.1248/cpb.c14-e6211.
- Sancheti, S.; Sancheti, S.; Lee, S.-H.; Lee, J.-E.; Seo, S.-Y. (2011): Screening of Korean medicinal plant extracts for α -glucosidase inhibitory activities. In *Iran. J. Pharm. Res.* 10 (2), p. 261.
- Sang, S.; Lao, A.; Wang, Y.; Chin, C.-K.; Rosen, R. T.; Ho, C.-T. (2002): Antifungal constituents from the seeds of *Allium fistulosum* L. In *J. Agric. Food Chem.* 50 (22), pp. 6318–6321. DOI: 10.1021/jf025651o.

- Sangsopha, W.; Kanokmedhakul, K.; Lekphrom, R.; Kanokmedhakul, S. (2018): Chemical constituents and biological activities from branches of *Colubrina asiatica*. In *Nat. Prod. Res.* 32 (10), pp. 1176–1179. DOI: 10.1080/14786419.2017.1320787.
- Sangsopha, W.; Schevenels, F. T.; Lekphrom, R.; Kanokmedhakul, S. (2019): A new tocotrienol from the roots and branches of *Allophylus cobbe* (L.) Raeusch (Sapindaceae). In *Nat. Prod. Res.*, pp. 1–7. DOI: 10.1080/14786419.2018.1547298.
- Santos, A.; Barros, L.; Calhelha, R. C.; Dueñas, M.; Carvalho, A. M.; Santos-Buelga, C.; Ferreira, I. C.F.R. (2013): Leaves and decoction of *Juglans regia* L. Different performances regarding bioactive compounds and *in vitro* antioxidant and antitumor effects. In *Ind. Crops Prod.* 51, pp. 430–436. DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.10.003.
- Sasaki, T. (1965): Chemical constituents in the bark of *Juglans regia* L. var *orientalis* KITAMURA (*J. orientalis* DODE). In *J. Pharm. Soc. Jpn.* 85 (6), pp. 547–550. DOI: 10.1248/yakushi1947.85.6_547.
- Sato, K.; Goda, Y.; Kawasaki, Y.; Okuyama, E.; Yoshihira, K.; Ozeki, Y.; Nakamura, M. (1992): Characteristic of anthraquinone production in plant roots and cell suspension cultures of *Rubia tinctorum* and *R. akane*. In *Plant Tissue Cult. Lett.* 9 (3), pp. 220–226.
- Schaarschmidt, H. (2006): Die Walnussgewächse. Juglandaceae (Die neue Brehm-Bücherei, 591). 3. Aufl., unveränd. Nachdr. der 2. Aufl. Hohenwarsleben: Westarp Wissenschaften.
- Schäfer, A. und Högger, P. (2007): Oligomeric procyanidins of French maritime pine bark extract (Pycnogenol) effectively inhibit α -glucosidase. In *Diabetes Res. Clin. Pract.* 77 (1), pp. 41–46. DOI: 10.1016/j.diabres.2006.10.011.
- Schieber, A.; Hilt, P.; Conrad, J.; Beifuss, U.; Carle, R. (2002): Elution order of quercetin glycosides from apple pomace extracts on a new HPLC stationary phase with hydrophilic endcapping. In *J. Sep. Sci.* 25 (5-6), pp. 361–364. DOI: 10.1002/1615-9314(20020401)25:5/6 %3C361::AID-JSSC361 %3E3.0.CO;2-D.
- Schilcher, H.; Kammerer, S.; Wegener, T. (2016): Leitfaden Phytotherapie (German medical collection, 4). 5. Aufl. s.l.: Urban Fischer Verlag - Fachbücher, pp. 332-333.
- Schreckinger, M.; Lila, M. A.; Yousef, G.; Mejia, E. de (2012): Inhibition of α -glucosidase and α -amylase by *Vaccinium floribundum* and *Aristotelia chilensis* proanthocyanidins. In Michael H. Tunick, Elvira González de Mejía (Eds.): *Hispanic Foods: Chemistry and Bioactive Compounds*, vol. 1109. Washington, DC: American Chemical Society (ACS Symposium Series), pp. 71–82.

- Schwindl, S.; Kraus, B.; Heilmann, J. (2017): Phytochemical study of *Juglans regia* L. leaves. In *Phytochemistry* 144, pp. 58–70. DOI: 10.1016/j.phytochem.2017.08.012.
- Schwindl, S.; Kraus, B.; Heilmann, J. (2019): Secondary metabolites from the leaves of *Juglans regia* L. In *Biochem. Syst. Ecol.* 83, pp. 130–136. DOI: 10.1016/j.bse.2019.01.014.
- Shahat, A. A.; Ismail, S. I.; Hammouda, F. M.; Azzam, S. A.; Lemièrè, G.; Bruyne, T. de; Swaef, S. de; Pieters, L.; Vlietinck, A. (1998): Anti-HIV activity of flavonoids and proanthocyanidins from *Crataegus sinaica*. In *Phytomedicine* 5 (2), pp. 133–136. DOI: 10.1016/S0944-7113(98)80010-X.
- Shahid-Ul-Islam; Wani, S. A.; Mohammad, F. (2018): Imparting functionality viz color, antioxidant and antibacterial properties to develop multifunctional wool with *Tectona grandis* leaves extract using reflectance spectroscopy. In *Int. J. Biol. Macromol.* 109, pp. 907–913. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.11.068.
- Shen, L. und Sun, D. (2011): Total synthesis and structural revision of engelhardione. In *Tetrahedron Lett.* 52 (35), pp. 4570–4574. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.06.112.
- Shimomura, H.; Sashida, Y.; Adachi, T. (1986): Phenolic glucosides from *Prunus grayana*. In *Phytochemistry* 26 (1), pp. 249–251. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)81521-6.
- Shitamoto, J.; Matsunami, K.; Otsuka, H.; Shinzato, T.; Takeda, Y. (2010): Crotaliosides A-C, three new megastigmane glucosides, two new pterocarpan glucosides and a chalcone C-glucoside from the whole plants of *Crotalaria zanzibarica*. In *Chem. Pharm. Bull.* 58 (8), pp. 1026–1032. DOI: 10.1248/cpb.58.1026.
- Shoji, T.; Mutsuga, M.; Nakamura, T.; Kanda, T.; Akiyama, H.; Goda, Y. (2003): Isolation and structural elucidation of some procyanidins from apple by low-temperature nuclear magnetic resonance. In *J. Agric. Food Chem.* 51 (13), pp. 3806–3813. DOI: 10.1021/jf0300184.
- Shyaula, S. L.; Choudhary, M. I.; Manandhar, M. D. (2013): Megastigmane, iridoid, benzyl alcohol and phenyl propanoid glycosides from the Nepalese sandalwood *Osyris wightiana* Wall. ex Wight. In *Moscow Univ. Chem. Bull.* 68 (6), pp. 293–297. DOI: 10.3103/S0027131413060047.
- Sigma-Aldrich, I.: Progesterone Sigma Reference Standard. Product Information. Available online at <https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma/Datasheet/10/p9776-115k88171dat.pdf>, checked on 3/13/2019.
- Simonsen, H. T.; Adersen, A.; Berthelsen, L.; Christensen, S. B.; Guzmán, A.; Mølgaard, P. (2006): Ethnopharmacological evaluation of radial (leaves of *Lomatia hirsuta*) and isolation of

- 2-methoxyjuglone. In *BMC Complementary Altern. Med.* 6, p. 29. DOI: 10.1186/1472-6882-6-29.
- Solar, A.; Colaric, M.; Hudina, M.; Å tampar, F. (2005): Phenolic content of walnut fruit as affected by cultivar and developmental stage. In *Acta Hortic.* (705), pp. 231–240. DOI: 10.17660/ActaHortic.2005.705.28.
- Son, J. K. (1995): Isolation and structure determination of a new tetralone glucoside from the roots of *Juglans mandshurica*. In *Arch. Pharm. Res.* 18 (3), pp. 203–205. DOI: 10.1007/BF02979196.
- Stampar, F.; Solar, A.; Hudina, M.; Veberic, R.; Colaric, M. (2006): Traditional walnut liqueur – cocktail of phenolics. In *Food Chem.* 95 (4), pp. 627–631. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.01.035.
- Stevens, K. A.; Woeste, K.; Chakraborty, S.; Crepeau, M. W.; Leslie, C. A.; Martínez-García, P. J.; Puiu, D.; Romero-Severson, J.; Coggeshall, M.; Dandekar, A. M.; Kluepfel, Daniel; Neale, David B.; Salzberg, Steven L.; Langley, Charles H. (2018): Genomic variation among and within six *Juglans* species. In *G3 (Bethesda, Md.)* 8 (7), pp. 2153–2165. DOI: 10.1534/g3.118.200030.
- Straubinger, M.; Knapp, H.; Oka, N.; Watanabe, N.; Winterhalter, P. (1997): Isolation of a glucosidic β -damascenone precursor from rose petals. In *J. Agric. Food Chem.* 45 (10), pp. 4053–4056. DOI: 10.1021/jf970278j.
- Subramoniam, A. (2016): Plants with anti-diabetes mellitus properties. Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group, pp. 249-250.
- Sudo, H.; Ide, T.; Otsuka, H.; Hirata, E.; Takushi, A.; Shinzato, T.; Takeda, Y. (2000): Megastigmane, benzyl and phenethyl alcohol glycosides, and 4,4'-dimethoxy- β -truxinic acid catalpol diester from the leaves of *Premna subscandens* MERR. In *Chem. Pharm. Bull.* 48 (4), pp. 542–546. DOI: 10.1002/chin.200038230.
- Sueyoshi, E.; Liu, H.; Matsunami, K.; Otsuka, H.; Shinzato, T.; Aramoto, M.; Takeda, Y. (2006): Bridelionosides A-F: Megastigmane glucosides from *Bridelia glauca* f. *balansae*. In *Phytochemistry* 67 (22), pp. 2483–2493. DOI: 10.1016/j.phytochem.2006.09.007.
- Sugiyama, H.; Akazome, Y.; Shoji, T.; Yamaguchi, A.; Yasue, M.; Kanda, T.; Ohtake, Y. (2007): Oligomeric procyanidins in apple polyphenol are main active components for inhibition of pancreatic lipase and triglyceride absorption. In *J. Agric. Food Chem.* 55 (11), pp. 4604–4609. DOI: 10.1021/jf070569k.

- Sun, J.; Chang, R.; Zhang, H. (2011): A new cerebrogalactoside from *Juglans mandshurica*. In *Chem. Nat. Compd.* 47 (2), p. 254. DOI: 10.1007/s10600-011-9895-3.
- Suzuki, K.; Sassa, T.; Tanaka, H.; Aoki, H.; Namiki, M. (1968): Sclerone, a new metabolite of *Sclerotinia sclerotiorum* (LIB) DE BARY. In *Agric. Biol. Chem.* 32 (12), pp. 1471–1475. DOI: 10.1080/00021369.1968.10859244.
- Tabuchi, H.; Tajimi, A.; Ichihara, A. (1994): Phytotoxic metabolites Isolated from *Scolecotrichum graminis* Fuckel. In *Biosci., Biotechnol., Biochem.* 58 (11), pp. 1956–1959. DOI: 10.1271/bbb.58.1956.
- Tadera, K.; Minami, Y.; Takamatsu, K.; Matsuoka, T. (2006): Inhibition of α -glucosidase and α -amylase by flavonoids. In *J Nutr Sci Vitaminol* 52 (2), pp. 149–153. DOI: 10.3177/jnsv.52.149.
- Takeda, Y.; Hayashi, T.; Masuda, T.; Honda, G.; Takaishi, Y.; Ito, M.; Otsuka, H.; Matsunami, K.; Khodzhimatov, O. K.; Ashurmetov, O. A. (2007): Chemical constituents of an Uzbek medicinal plant, *Perovskia scrophularifolia*. In *J. Nat. Med.* 61 (1), pp. 84–85. DOI: 10.1007/s11418-006-0023-9.
- Takeda, Y.; Ooiso, Y.; Masuda, T.; Honda, G.; Otsuka, H.; Sezik, E.; Yeşilada, E. (1998): Iridoid and eugenol glycosides from *Nepeta cadmea*. In *Phytochemistry* 49 (3), pp. 787–791. DOI: 10.1016/S0031-9422(98)00125-3.
- Takemoto, J. K.; Remsberg, C. M.; Yáñez, J. A.; Vega-Villa, K. R.; Davies, N. M. (2008): Stereospecific analysis of sakuranetin by high-performance liquid chromatography. Pharmacokinetic and botanical applications. In *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 875 (1), pp. 136–141. DOI: 10.1016/j.jchromb.2008.07.019.
- Talapatra, S. K.; Karmacharya, B.; De, S. C.; Talapatra, B. (1988): (–)-Regiolone, an α -tetralone from *Juglans regia*. Structure, stereochemistry and conformation. In *Phytochemistry* 27 (12), pp. 3929–3932. DOI: 10.1016/0031-9422(88)83047-4.
- Tan, X.-Q.; Guo, L.-J.; Qiu, Y.-H.; Chen, H.-S.; Tan, C.-H. (2010): Chemical constituents of *Trachelospermum jasminoides*. In *Nat. Prod. Res.* 24 (13), pp. 1248–1252. DOI: 10.1080/14786410903244962.
- Tanaka, T.; Kirihara, S.; Nonaka, G.-I.; Nishioka, I. (1993): Tannins and related compounds. CXXIV. Five new ellagitannins, platycaryanins A, B, C, and D, and platycariin, and a new complex tannin, strobilanin, from the fruits and bark of *Platycarya strobilacea* SIEB *et*

- ZUCC., and biomimetic synthesis of C-glycosidic ellagitannins from glucopyranose-based ellagitannins. In *Chem. Pharm. Bull.* 41 (10), pp. 1708–1716. DOI: 10.1248/cpb.41.1708.
- Tanaka, Y.; Sato, H.; Kageyu, A.; Tomita, T. (1985): Separation of geranylgeraniol isomers by high-performance liquid chromatography and identification by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy. In *J. Chromatogr. A* 347, pp. 275–283. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)95493-7.
- Tao, Y.; Cai, H.; Li, W.; Cai, B. (2015): Ultrafiltration coupled with high-performance liquid chromatography and quadrupole-time-of-flight mass spectrometry for screening lipase binders from different extracts of *Dendrobium officinale*. In *Anal. Bioanal. Chem.* 407 (20), pp. 6081–6093. DOI: 10.1007/s00216-015-8781-4.
- Tarascou, I.; Ducasse, M.-A.; Dufourc, E. J.; Moskau, D.; Fouquet, E.; Laguerre, M.; Pianet, I. (2007): Structural and conformational analysis of two native procyanidin trimers. In *Magn. Reson. Chem.* 45 (2), pp. 157–166. DOI: 10.1002/mrc.1938.
- Teimori, M.; Montasser Kouhsari, S.; Ghafarzadegan, R.; Hajiaghaee, R. (2010): Study of hypoglycemic effect of *Juglans regia* leaves and its mechanism. In *J. Med. Plants* 1 (33).
- The Plant List (2013): Version 1.1. Available online at www.theplantlist.org.
- Thompson, R. S.; Jacques, D.; Haslam, E.; Tanner, R. J. N. (1972): Plant proanthocyanidins. Part I. Introduction; the isolation, structure, and distribution in nature of plant procyanidins. In *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, p. 1387. DOI: 10.1039/P19720001387.
- Tran, T. H.; Le Huyen, T.; Tran, T. M.; Nguyen, T. A.; Pham, T. B.; Nguyen Tien, D. (2016): A new megastigmane sulphoglycoside and polyphenolic constituents from pericarps of *Garcinia mangostana*. In *Nat. Prod. Res.* 30 (14), pp. 1598–1604. DOI: 10.1080/14786419.2015.1126261.
- Trang, T. T. T.; Cuong, T. D.; Hung, T. M.; Kim, J. A.; Lee, J. H.; Woo, M. H.; Choi, J. S.; Lee, H. K.; Min, B. S. (2014): Anti-inflammatory compounds from the aerial parts of *Aceriphyllum rossii*. In *Chem. Pharm. Bull.* 62 (2), pp. 185–190. DOI: 10.1248/cpb.c13-00664.
- Tsasi, G.; Milosevic-Ifantis, T.; Skaltsa, H. (2016): Phytochemical study of *Juglans regia* L. pericarps from Greece with a chemotaxonomic approach. In *Chem. Biodiversity* 13 (12), pp. 1636–1640. DOI: 10.1002/cbdv.201600067.
- Uchida, S.; Ikari, N.; Ohta, H.; Niwa, M.; Nonaka, G.-I.; Nishioka, I.; Ozaki, M. (1987): Inhibitory effects of condensed tannins on angiotensin converting enzyme. In *Jpn.J.Pharmacol* 43 (2), pp. 242–246. DOI: 10.1254/jjp.43.242.

- Umehara, K.; Hattori, I.; Miyase, T.; Ueno, A.; Hara, S.; Kageyama, C. (1988): Studies on the constituents of leaves of *Citrus unshiu* MARCOV. In *Chem. Pharm. Bull.* 36 (12), pp. 5004–5008. DOI: 10.1248/cpb.36.5004.
- Upadhyay, H. C.; Dwivedi, G. R.; Darokar, M. P.; Chaturvedi, V.; Srivastava, S. K. (2012): Bioenhancing and antimycobacterial agents from *Ammannia multiflora*. In *Planta Med.* 78 (1), pp. 79–81. DOI: 10.1055/s-0031-1280256.
- Upadhyay, H. C.; Thakur, J. P.; Saikia, D.; Srivastava, S. K. (2013a): Anti-tubercular agents from *Ammannia baccifera* (Linn.). In *Med. Chem. Res.* 22 (1), pp. 16–21. DOI: 10.1007/s00044-012-9998-9.
- Upadhyay, H. C.; Verma, R. K.; Srivastava, S. K. (2013b): Quantitative determination of bioactive 4-hydroxy- α -tetralone, tetralone-4- O - β -D-glucopyranoside and ellagic acid in *Ammannia baccifera* (Linn.) by reversed-phase high-performance liquid chromatography. In *J. Chromatogr. Sci.* 51 (1), pp. 21–25. DOI: 10.1093/chromsci/bms099.
- van Kiem, P.; Cuong, N. X.; Nhiem, N. X.; Hang, D. T. T.; Nam, N. H.; Ban, N. K.; van Minh, C.; Bing, Z.; Jang, H. D.; Kim, Y. H. (2011): Chemical constituents and antioxidant activity of *Ficus callosa*. In *Nat. Prod. Commun.* 6 (2), 1934578X1100600. DOI: 10.1177/1934578X1100600201.
- Vasconcelos, J. M.J.; Silva, A. M.S.; Cavaleiro, J. A.S. (1998): Chromones and flavanones from *Artemisia campestris* subsp. *maritima*. In *Phytochemistry* 49 (5), pp. 1421–1424. DOI: 10.1016/S0031-9422(98)00180-0.
- Vazquez-Flores, A. A.; Martinez-Gonzalez, A. I.; Alvarez-Parrilla, E.; Díaz-Sánchez, Á. G.; La Rosa, L. A. de; González-Aguilar, G. A.; Aguilar, C. N. (2018): Proanthocyanidins with a low degree of polymerization are good inhibitors of digestive enzymes because of their ability to form specific interactions. A hypothesis. In *J. Food Sci.* 83 (12), pp. 2895–2902. DOI: 10.1111/1750-3841.14386.
- Venkatasubbaiah, P. und Chilton, W. S. (1991): Toxins produced by the dogwood anthracnose fungus *Discula* sp. In *J. Nat. Prod.* 54 (5), pp. 1293–1297. DOI: 10.1021/np50077a009.
- Venkatasubbaiah, P. und Chilton, W. S. (1992): Phytotoxins produced by *Tubakia dryina*. In *Mycopathologia* 120 (1), pp. 33–37. DOI: 10.1007/BF00578500.
- Verdan, M. H.; Mera de Souza, L.; Ernesto de Carvalho, J.; Vendramini Costa, D. B.; Salvador, M. J.; Barison, A.; Alves Stefanello, M. É. (2015): Two new hydronaphthoquinones from

- Sinningia aggregata* (Gesneriaceae) and cytotoxic activity of aggregatin D. In *Chem. Biodiversity* 12 (1), pp. 148–152. DOI: 10.1002/cbdv.201400281.
- Vyas, P.; Yadav, D. K.; Khandelwal, P. (2018): *Tectona grandis* (teak) - A review on its phytochemical and therapeutic potential. In *Nat. Prod. Res.*, pp. 1–17. DOI: 10.1080/14786419.2018.1440217.
- Wagner, H.; Bauer, R. (1999): *Arzneidrogen und ihre Inhaltsstoffe. Mit 81 Tabellen* (Pharmazeutische Biologie, 2). 6., neu bearb. und erw. Aufl. Stuttgart: Wiss. Verl.-Ges.
- Wang, A.-D.; Xie, C.-J.; Zhang, Y.-Q.; Li, M.-C.; Wang, X.; Liu, J.-Y.; Xu, Y.-N. (2019a): α -Tetralonyl glucosides from the green walnut husks of *Juglans mandshurica* and their antiproliferative effects. In *Planta Med.* 85 (4), pp. 335–339. DOI: 10.1055/a-0832-2328.
- Wang, D.; Mu, Y.; Dong, H.; Yan, H.; Hao, C.; Wang, X.; Zhang, L. (2017): Chemical constituents of the ethyl acetate extract from diaphragma juglandis fructus and their inhibitory activity on nitric oxide production *in vitro*. In *Molecules (Basel, Switzerland)* 23 (1). DOI: 10.3390/molecules23010072.
- Wang, H.; Liu, T.; Song, L.; Huang, D. (2012): Profiles and α -amylase inhibition activity of proanthocyanidins in unripe Manilkara zapota (chiku). In *J. Agric. Food Chem.* 60 (12), pp. 3098–3104. DOI: 10.1021/jf204715q.
- Wang, J.; Dong, S.; Wang, Y.; Lu, Q.; Zhong, H.; Du, G.; Zhang, L.; Cheng, Y. (2008): Cyclic diarylheptanoids from *Myrica nana* inhibiting nitric oxide release. In *Bioorg. Med. Chem.* 16 (18), pp. 8510–8515. DOI: 10.1016/j.bmc.2008.08.020.
- Wang, K.-W.; Zhou, M.-Q.; Gu, Q.; Auckloo, N. B.; Wu, X.-D.; Wu, B. (2016a): Unusual new phenylethanoid and phenylpropanoid diglycosides from the leaves of *Chloranthus spicatus* (Thunb.) Makino. In *Phytochem. Lett.* 17, pp. 201–205. DOI: 10.1016/j.phytol.2016.07.025.
- Wang, M.; Jiang, J.; Tian, J.; Chen, S.; Ye, X.; Hu, Y.; Chen, J. (2019b): Inhibitory mechanism of novel allosteric inhibitor, Chinese bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) leaves proanthocyanidins against α -glucosidase. In *J. Funct. Foods* 56, pp. 286–294. DOI: 10.1016/j.jfff.2019.03.026.
- Wang, Q.; Xu, Z.; Hu, T.; Rehman, H. U.; Chen, H.; Li, Z.; Ding, B.; Hu, H. (2014): Allelopathic activity and chemical constituents of walnut (*Juglans regia*) leaf litter in walnut-winter vegetable agroforestry system. In *Nat. Prod. Res.* 28 (22), pp. 2017–2020. DOI: 10.1080/14786419.2014.913245.

- Wang, X.-F.; Yu, L.; Hao, W.-J.; Ma, L.; Yin, L.; Fu, X.-Y. (2016b): Chemical constituents of *Aconitum flavum*. In *Chem. Nat. Compd.* 52 (4), pp. 769–770. DOI: 10.1007/s10600-016-1771-8.
- Wei, S.-D.; Zhou, H.-C.; Lin, Y.-M. (2011): Antioxidant activities of fractions of polymeric procyanidins from stem bark of *Acacia confusa*. In *Int. J. Mol. Sci.* 12 (2), pp. 1146–1160. DOI: 10.3390/ijms12021146.
- Wichtl, Max; Czygan, Franz-Christian (Eds.) (2002): Teedrogen und Phytopharmaka. Ein Handbuch für die Praxis auf wissenschaftlicher Grundlage. 4., erw. und vollst. überarb. Aufl. Stuttgart: Wiss. Verl.-Ges, pp. 315-317.
- Wiesneth, S. (2017): Phytochemische Untersuchung des phenolischen Inhaltsstoffspektrums in *Salix* Spezies unter besonderer Berücksichtigung der Flavan-3-ole. Dissertation, Universität Regensburg.
- Wiesneth, S.; Petereit, F.; Jürgenliemk, G. (2015): *Salix daphnoides*: A screening for oligomeric and polymeric proanthocyanidins. In *Molecules* 20 (8), pp. 13764–13779. DOI: 10.3390/molecules200813764.
- Winterhalter, P.; Güldner, A.; Jakob, U.; Schreier, P. (1994): 3-hydroxy-5,6-epoxy- β -ionyl- β -D-glucopyranoside from *Malus domestica* leaves. In *Nat. Prod. Lett.* 4 (1), pp. 57–60. DOI: 10.1080/10575639408043892.
- Wittig, R. (2012): Geobotanik (utb-studi-e-book, 3753). 1. Aufl. Stuttgart, Bern u.a: UTB GmbH; Haupt.
- Wu, C.-C.; Peng, C.-F.; Tsai, I.-L.; Abd El-Razek, M. H.; Huang, H.-S.; Chen, I.-S. (2007): Secondary metabolites from the roots of *Engelhardia roxburghiana* and their antitubercular activities. In *Phytochemistry* 68 (9), pp. 1338–1343. DOI: 10.1016/j.phytochem.2007.01.018.
- Wu, H.-C.; Cheng, M.-J.; Peng, C.-F.; Yang, S.-C.; Chang, H.-S.; Lin, C.-H.; Wang, C.-J.; Chen, I.-S. (2012): Secondary metabolites from the stems of *Engelhardia roxburghiana* and their antitubercular activities. In *Phytochemistry* 82, pp. 118–127. DOI: 10.1016/j.phytochem.2012.06.014.
- Wu, Q.-L.; Wang, M.; Simon, J. E.; Yu, S.-C.; Xiao, P.-G.; Ho, C.-T. (2003): Studies on the chemical constituents of loquat leaves (*Eriobotrya japonica*). In Chi-Tang Ho, Jen-Kun Lin, Qun Yi Zheng (Eds.): *Oriental foods and herbs*, vol. 859. Washington, DC: American Chemical Society (ACS Symposium Series), pp. 292–306. DOI: 10.1021/bk-2003-0859.ch022.

- Wu, Y.; Li, Y.-Y.; Wu, X.; Gao, Z.-Z.; Liu, C.; Zhu, M.; Song, Y.; Wang, D.-Y.; Liu, J.-G.; Hu, Y.-L. (2014): Chemical constituents from *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinsk. In *Biochem. Syst. Ecol.* 57, pp. 216–220. DOI: 10.1016/j.bse.2014.08.022.
- Xiang, L.; Wang, Y.; Yi, X.; Wang, X.; He, X. (2016): Chemical constituent and antioxidant activity of the husk of Chinese hickory. In *J. Funct. Foods* 23, pp. 378–388. DOI: 10.1016/j.jff.2016.03.001.
- Xie, Z.-Y.; Lin, T.-T.; Yao, M.-C.; Wan, J.-Z.; Yin, S. (2013): Unusual guaiane sesquiterpenoids from *Artemisia rupestris*. In *Helv. Chim. Acta* 96 (6), pp. 1182–1187. DOI: 10.1002/hlca.201200408.
- Xiong, J.; Huang, Y.; Wu, X.-Y.; Liu, X.-H.; Fan, H.; Wang, W.; Zhao, Y.; Yang, G.-X.; Zhang, H.-Y.; Hu, J.-F. (2016): Chemical constituents from the fermented mycelia of the medicinal fungus *Xylaria nigripes*. In *Helv. Chim. Acta* 99 (1), pp. 83–89. DOI: 10.1002/hlca.201500231.
- Xu, W.; Yang, J.; Zhu, X.; Hu, Y.; Xu, S.; Li, Y.; Zhao, Y. (2017): Ionol derivatives from *Euphorbia tirucalli*. In *Rec. Nat. Prod.* 11, pp. 285–289.
- Yamano, Y. und Ito, M. (2005): Synthesis of optically active vomifoliol and roseoside stereoisomers. In *Chem. Pharm. Bull.* 53 (5), pp. 541–546. DOI: 10.1248/cpb.53.541.
- Yan, L. H.; Xu, L. Z.; Wang, Z. M.; Zhang, Q. W.; Yang, S. L. (2010): Two new phenolic glycosides from the stems of *Clematis parviloba*. In *Acta Pharm. Sin.* 45 (12), pp. 1527–1532.
- Yan, M.; Chen, M.; Zhou, F.; Cai, D.; Bai, H.; Wang, P.; Lei, H.; Ma, Q. (2019): Separation and analysis of flavonoid chemical constituents in flowers of *Juglans regia* L. by ultra-high-performance liquid chromatography-hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry. In *J. Pharm. Biomed. Anal.* 164, pp. 734–741. DOI: 10.1016/j.jpba.2018.11.029.
- Yang, A.; Shang, Q.; Yang, L.; Li, C.; Yuan, H. J. (2017): Chemical constituents of the flowerbuds of *Tussilago farfara*. In *Chem. Nat. Compd.* 53 (3), pp. 584–585. DOI: 10.1007/s10600-017-2058-4.
- Yang, B.-Y.; Yin, X.; Liu, Y.; Sun, Y.; Guan, W.; Zhou, Y.-Y.; Kuang, H.-X. (2019): Terpenes and lignans from the roots of *Solanum melongena* L. In *Nat. Prod. Res.*, pp. 1–10. DOI: 10.1080/14786419.2018.1533828.
- Yang, C.-Y.; Geng, C.-A.; Huang, X.-Y.; Wang, H.; Xu, H.-B.; Liang, W.-J.; Ma, Y.-B.; Zhang, X.-M.; Zhou, J.; Chen, J.-J. (2014): Noreudesmane sesquiterpenoids from the leaves of *Nicotiana tabacum*. In *Fitoterapia* 96, pp. 81–87. DOI: 10.1016/j.fitote.2014.04.010.

- Yang, H.; Sung, S. H.; Kim, J.; Kim, Y. C. (2011): Neuroprotective diarylheptanoids from the leaves and twigs of *Juglans sinensis* against glutamate-induced toxicity in HT22 cells. In *Planta Med.* 77 (8), pp. 841–845. DOI: 10.1055/s-0030-1250609.
- Yang, N.-N.; Huang, S.-Z.; Ma, Q.-Y.; Dai, H.-F.; Guo, Z.-K.; Yu, Z.-F.; Zhao, Y.-X. (2015): A new pyrrole alkaloid from *Leccinum extremiorientale*. In *Chem. Nat. Compd.* 51 (4), pp. 730–732. DOI: 10.1007/s10600-015-1394-5.
- Yang, Q.; Yao, Q.-S.; Kuang, Y.; Zhang, Y.-Z.; Feng, L.-L.; Zhang, L.; Guo, L.; Xie, Z.-P.; Zhang, S.-M. (2018): Antimicrobial and cytotoxic juglones from the immature exocarps of *Juglans mandshurica*. In *Nat. Prod. Res.*, pp. 1–7. DOI: 10.1080/14786419.2018.1468326.
- Yang Kuo, L.-M.; Zhang, L.-J.; Huang, H.-T.; Lin, Z.-H.; Liaw, C.-C.; Cheng, H.-L.; Lee, K.-H.; Morris-Natschke, S. L.; Kuo, Y.-H.; Ho, H.-O. (2013): Antioxidant lignans and chromone glycosides from *Eurya japonica*. In *J. Nat. Prod.* 76 (4), pp. 580–587. DOI: 10.1021/np3007638.
- Yao, D.; Jin, M.; Zhang, C.; Luo, J.; Li, R.; Zheng, M.; Cui, J.; Li, G. (2014): A new phenolic glycoside from *Juglans mandshurica*. In *Nat. Prod. Res.* 28 (13), pp. 998–1002. DOI: 10.1080/14786419.2014.902946.
- Yao, D. L.; Zhang, C. H.; Luo, J.; Jin, M.; Zheng, M. S.; Cui, J. M.; Son, J. K.; Li, G. (2015): Chemical constituents from the leaves of *Juglans mandshurica*. In *Arch. Pharm. Res.* 38 (4), pp. 480–484. DOI: 10.1007/s12272-014-0398-1.
- Yao, Y.; Zhang, Y.-W.; Sun, L.-G.; Liu, B.; Bao, Y.-L.; Lin, H.; Zhang, Y.; Zheng, L.-H.; Sun, Y.; Yu, C.-L.; Wu, Yin; Wang, Guan-Nan; Li, Yu-Xin (2012): Juglanthraquinone C, a novel natural compound derived from *Juglans mandshurica* Maxim, induces S phase arrest and apoptosis in HepG2 cells. In *Apoptosis* 17 (8), pp. 832–841. DOI: 10.1007/s10495-012-0722-5.
- Yeşilada, E. (2002): Biodiversity in Turkish folk medicine. In Bilge Şener (Ed.): Biodiversity. Boston, MA: Springer US, pp. 119–135.
- York, W. S.; Hantus, S.; Albersheim, P.; Darvill, A. G. (1997): Determination of the absolute configuration of monosaccharides by ¹H NMR spectroscopy of their per-*O*-(*S*)-2-methylbutyrate derivatives. In *Carbohydr. Res.* 300 (3), pp. 199–206. DOI: 10.1016/S0008-6215(97)00050-5.

- Yoshikawa, M.; Morikawa, T.; Zhang, Y.; Nakamura, S.; Muraoka, O.; Matsuda, H. (2007): Megastigmanes and their glucosides from the whole plant of *Sedum sarmentosum*. In *J. Nat. Prod.* 70 (4), pp. 575–583. DOI: 10.1021/np068059s.
- Yoshikawa, M.; Xu, F.; Morikawa, T.; Ninomiya, K.; Matsuda, H. (2003): Anastatins A and B, new skeletal flavonoids with hepatoprotective activities from the desert plant *Anastatica hierochuntica*. In *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 13 (6), pp. 1045–1049. DOI: 10.1016/S0960-894X(03)00088-X.
- Yu, H.; Li, W.-X.; Wang, J.-C.; Yang, Q.; Wang, H.-J.; Zhang, C.-C.; Ding, S.-S.; Li, Y.; Zhu, H.-J. (2015): Pestalotiopsin C, stereochemistry of a new caryophyllene from a fungus of *Trichoderma sp.* and its tautomerization characteristics in solution. In *Tetrahedron* 71 (21), pp. 3491–3494. DOI: 10.1016/j.tet.2015.03.063.
- Yu, H.-Y.; Li, X.; Meng, F.-Y.; Pi, H.-F.; Zhang, P.; Ruan, H.-L. (2011): Naphthoquinones from the root barks of *Juglans cathayensis* Dode. In *J. Asian Nat. Prod. Res.* 13 (7), pp. 581–587. DOI: 10.1080/10286020.2011.575365.
- Yuan, X.-Y.; Sun, Y.-W.; Bai, X.-R.; Dang, M.; Feng, X.-J.; Zulfiqar, S.; Zhao, P. (2018): Population structure, genetic diversity, and gene introgression of two closely related walnuts (*Juglans regia* and *J. sigillata*) in Southwestern China revealed by EST-SSR markers. In *Forests* 9 (10), p. 646. DOI: 10.3390/f9100646.
- Zhang, Y.; Liu, Y.-B.; Li, Y.; Li, L.; Ma, S.-G.; Qu, J.; Jiang, J.-D.; Chen, X.-G.; Zhang, D.; Yu, S.-S. (2015): Terpenoids from the roots of *Alangium chinense*. In *J. Asian Nat. Prod. Res.* 17 (11), pp. 1025–1038. DOI: 10.1080/10286020.2015.1082551.
- Zhang, Y.-H. und Yu, J.-Q. (2009): Pd(II)-catalyzed hydroxylation of arenes with 1 atm of O₂ or air. In *J. Am. Chem. Soc.* 131 (41), pp. 14654–14655. DOI: 10.1021/ja907198n.
- Zhang, Y.-M.; Xu, J.; Xiao, L.; Zeng, G.-Z.; Sun, Z.-H.; Tan, N.-H. (2013): A new phenolic glycoside from *Chamaecyparis obtusa* var. *breviramea* f. *crippsii*. In *Molecules (Basel, Switzerland)* 18 (1), pp. 1255–1261. DOI: 10.3390/molecules18011255.
- Zhang, Y.-W.; Lin, H.; Bao, Y.-L.; Wu, Y.; Yu, C.-L.; Huang, Y.-X.; Li, Y.-X. (2012): A new triterpenoid and other constituents from the stem bark of *Juglans mandshurica*. In *Biochem. Syst. Ecol.* 44, pp. 136–140. DOI: 10.1016/j.bse.2012.04.015.
- Zhang, Z.; Zhang, W.; Ji, Y.-P.; Zhao, Y.; Wang, C.-G.; Hu, J.-F. (2010): Gynostemosides A-E, megastigmane glycosides from *Gynostemma pentaphyllum*. In *Phytochemistry* 71 (5-6), pp. 693–700. DOI: 10.1016/j.phytochem.2009.12.017.

- Zhao, H.; Bai, H.; Jing, Y.; Li, W.; Yin, S.; Zhou, H. (2017): A pair of taxifolin-3-*O*-arabinofuranoside isomers from *Juglans regia* L. In *Nat. Prod. Res.* 31 (8), pp. 945–950. DOI: 10.1080/14786419.2016.1258554.
- Zhao, L.; Li, J.; Wang, T.; Liu, L. (2013): Simultaneous determination of four flavonoid aglycone analogs in the inflorescence of *Juglans regia* L. by high-performance liquid chromatography-diode array detection. In *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 36 (14), pp. 1986–1998. DOI: 10.1080/10826076.2012.706856.
- Zhao, M.-H.; Jiang, Z.-T.; Liu, T.; Li, R. (2014): Flavonoids in *Juglans regia* L. leaves and evaluation of *in vitro* antioxidant activity via intracellular and chemical methods. In *Sci. World J.* 2014, p. 303878. DOI: 10.1155/2014/303878.
- Zheng, H.-C.; Lu, Y.; Chen, D.-F. (2018): Anticomplement compounds from *Polygonum chinense*. In *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 28 (9), pp. 1495–1500. DOI: 10.1016/j.bmcl.2018.03.079.
- Zhou, Y.; Yang, B.; Jiang, Y.; Liu, Z.; Liu, Y.; Wang, X.; Kuang, H. (2015): Studies on cytotoxic activity against HepG-2 Cells of naphthoquinones from green walnut husks of *Juglans mandshurica* Maxim. In *Molecules* 20 (9), pp. 15572–15588. DOI: 10.3390/molecules200915572.
- Zhou, Y. Y.; Meng, Y.; Jiang, Y. Q.; Liu, Z. X.; Yang, B. Y. (2014a): Study on anti-tumor chemical constituents from pericarps of *Juglans mandshurica*. In *J. Chin. Med. Mater.* 37 (11), pp. 1998–2001.
- Zhou, Y.-Y.; Wang, Y.; Guo, S.; Song, H.-J.; Zhang, X.-J.; Liu, Y.; Yang, B.-Y.; Kuang, H.-X. (2018): Two new tetralone glycosides from the green walnut husks of *Juglans mandshurica* Maxim. In *Nat. Prod. Res.*, pp. 1–7. DOI: 10.1080/14786419.2018.1510397.
- Zhou, Z.; Luo, J.; Pan, K.; Kong, L. (2014b): A new alkaloid glycoside from the rhizomes of *Aristolochia fordiana*. In *Nat. Prod. Res.* 28 (14), pp. 1065–1069. DOI: 10.1080/14786419.2014.905934.

8 EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Ort, Datum

Unterschrift