

Supplementary Items

FIGURE S1. GNPS MOLECULAR NETWORK ANALYSIS OF CO-CULTURES. OVERVIEW COMPARISONS OF DCM EXTRACT OF INHIBITION ZONE (PINK COLOR), X802 CONTROL (BLUE COLOR) AND T153 CONTROL (WHITE COLOR). DETAILS HAVE BEEN DEPOSITED AT ZENODO UNDER THE DOI:10.5281/ZENODO.10978114.	4
FIGURE S2. GNPS MEDIATED MOLECULAR NETWORKING SHOWING INHIBITION ZONE (PINK COLOR) AND X802 CONTROL (BLUE COLOR). A) PSEUDOXYLALLEMYCIN CLUSTER; B) CYTOCHALASIN CLUSTER.	5
FIGURE S3. HR-ESIMS DATA OF COMPOUND 1.	8
FIGURE S4. ¹ H NMR SPECTRUM OF COMPOUND 1.	9
FIGURE S5. ¹ H- ¹ H COSY SPECTRUM OF COMPOUND 1.	10
FIGURE S6. ¹ H- ¹³ C HSQC SPECTRUM OF COMPOUND 1.	11
FIGURE S7. ¹ H- ¹³ C HMBC SPECTRUM OF COMPOUND 1.	12
FIGURE S8. ¹ H- ¹ H ROESY SPECTRUM OF COMPOUND 1.	13
FIGURE S9. DP4+ PROBABILITY ANALYSIS FOR THE DETERMINATION OF THE ABSOLUTE CONFIGURATION OF 1.	17
FIGURE S10. HR-ESIMS DATA OF COMPOUND 2.	18
FIGURE S11. ¹ H NMR SPECTRUM OF COMPOUND 2.	19
FIGURE S12. ¹ H- ¹ H COSY SPECTRUM OF COMPOUND 2.	20
FIGURE S13. ¹ H- ¹³ C HSQC SPECTRUM OF COMPOUND 2.	21
FIGURE S14. ¹ H- ¹³ C HMBC SPECTRUM OF COMPOUND 2.	22
FIGURE S15. ¹ H- ¹ H ROESY SPECTRUM OF COMPOUND 2.	23
FIGURE S16. HR-ESIMS DATA OF COMPOUND 3.	24
FIGURE S17. ¹ H NMR SPECTRUM OF COMPOUND 3.	25
FIGURE S18. ¹ H- ¹ H COSY SPECTRUM OF COMPOUND 3.	26
FIGURE S19. ¹ H- ¹³ C HSQC SPECTRUM OF COMPOUND 3.	27
FIGURE S20. ¹ H- ¹³ C HMBC SPECTRUM OF COMPOUND 3.	28
FIGURE S21. ¹ H- ¹ H ROESY SPECTRUM OF COMPOUND 3.	29
FIGURE S22. DP4+ PROBABILITY ANALYSIS FOR THE DETERMINATION OF THE ABSOLUTE CONFIGURATION OF 2.	36
FIGURE S23. DP4+ PROBABILITY ANALYSIS FOR THE DETERMINATION OF THE ABSOLUTE CONFIGURATION OF 3.	39
FIGURE S24. HR-ESIMS DATA OF COMPOUND 4.	40
FIGURE S25. ¹ H NMR SPECTRUM OF COMPOUND 4.	41
FIGURE S26. ¹ H- ¹ H COSY SPECTRUM OF COMPOUND 4.	42
FIGURE S27. ¹ H- ¹³ C HSQC SPECTRUM OF COMPOUND 4.	43
FIGURE S28. ¹ H- ¹³ C HMBC SPECTRUM OF COMPOUND 4.	44
FIGURE S29. ¹ H- ¹ H ROESY SPECTRUM OF COMPOUND 4.	45
FIGURE S30. DP4+ PROBABILITY ANALYSIS FOR THE DETERMINATION OF THE ABSOLUTE CONFIGURATION OF 4.	48
FIGURE S31. HR-ESIMS DATA OF COMPOUND 5.	49
FIGURE S32. ¹ H NMR SPECTRUM OF COMPOUND 5.	51
FIGURE S33. ¹ H- ¹ H COSY SPECTRUM OF COMPOUND 5.	52
FIGURE S34. ¹ H- ¹³ C HSQC SPECTRUM OF COMPOUND 5.	53

FIGURE S35. ¹ H- ¹³ C HMBC SPECTRUM OF COMPOUND 5 .	54
FIGURE S36. ¹ H- ¹ H ROESY SPECTRUM OF COMPOUND 5 .	55
FIGURE S37. DP4+ PROBABILITY ANALYSIS FOR THE DETERMINATION OF THE ABSOLUTE CONFIGURATION OF 5 .	58
FIGURE S38. HR-ESIMS DATA OF COMPOUND 6 .	59
FIGURE S39. ¹ H NMR SPECTRUM OF COMPOUND 6 .	60
FIGURE S40. ¹ H- ¹ H COSY SPECTRUM OF COMPOUND 6 .	61
FIGURE S41. ¹ H- ¹³ C HSQC SPECTRUM OF COMPOUND 6 .	62
FIGURE S42. ¹ H- ¹³ C HMBC SPECTRUM OF COMPOUND 6 .	63
FIGURE S43. ¹ H- ¹ H ROESY SPECTRUM OF COMPOUND 6 .	64
FIGURE S44. DP4+ PROBABILITY ANALYSIS FOR THE DETERMINATION OF THE ABSOLUTE CONFIGURATION OF 6 .	67
FIGURE S45. ¹ H NMR SPECTRUM OF COMPOUND 7 .	68
FIGURE S46. ¹ H- ¹³ C HSQC SPECTRUM OF COMPOUND 7 .	69
FIGURE S47. ¹ H- ¹³ C HMBC SPECTRUM OF COMPOUND 7 .	70
FIGURE S48. HR-ESIMS DATA OF COMPOUND 8 .	72
FIGURE S49. ¹ H NMR SPECTRUM OF COMPOUND 8 .	73
FIGURE S50. ¹³ C NMR SPECTRUM OF COMPOUND 8 .	74
FIGURE S51. ¹ H- ¹ H COSY SPECTRUM OF COMPOUND 8 .	75
FIGURE S52. ¹ H- ¹³ C HSQC SPECTRUM OF COMPOUND 8 .	76
FIGURE S53. ¹ H- ¹³ C HMBC SPECTRUM OF COMPOUND 8 .	77
FIGURE S54. ¹ H- ¹ H ROESY SPECTRUM OF COMPOUND 8 .	78
FIGURE S55. DP4+ PROBABILITY ANALYSIS FOR THE DETERMINATION OF THE ABSOLUTE CONFIGURATION OF 8 .	81
FIGURE S56. HR-ESIMS DATA OF COMPOUND 9 .	83
FIGURE S57. ¹ H NMR SPECTRUM OF COMPOUND 9 .	84
FIGURE S58. ¹ H- ¹ H COSY SPECTRUM OF COMPOUND 9 .	85
FIGURE S59. ¹ H- ¹³ C HSQC SPECTRUM OF COMPOUND 9 .	86
FIGURE S60. ¹ H- ¹³ C HMBC SPECTRUM OF COMPOUND 9 .	87
FIGURE S61. REFINEMENT: ALL NON H-ATOMS WERE LOCATED IN THE ELECTRON DENSITY MAPS AND REFINED ANISOTROPICALLY. C-BOUND H ATOMS WERE PLACED IN POSITIONS OF OPTIMIZED GEOMETRY AND TREATED AS RIDING ATOMS. THEIR ISOTROPIC DISPLACEMENT PARAMETERS WERE COUPLED TO THE CORRESPONDING CARRIER ATOMS BY A FACTOR OF 1.2 (CH, CH ₂) OR 1.5 (CH ₃). THE O ₃ AND N ₂ BONDED H-ATOMS H _{3O} AND H _{2N} WERE LOCATED IN THE ELECTRON DENSITY MAPS. THEIR POSITIONAL PARAMETERS WERE REFINED USING ISOTROPIC DISPLACEMENT PARAMETERS WHICH WERE SET AT 1.2 (N ₂) AND 1.5 (O ₃) TIMES THE U _{EQ} VALUE OF THE PARENT ATOMS. RESTRAINTS OF 0.88(0.01) Å AND 0.84(0.01) Å WERE USED FOR THE N-H AND O-H BOND LENGTHS, RESPECTIVELY.	89
FIGURE S62. ANTIFUNGAL ACTIVITY ASSAY OF 2-7 AGAINST <i>ASPERGILLUS NIDULANS</i> RMS011 (N = 3).	91

TABLE S1. ¹ H NMR (800 MHz) DATA OF COMPOUNDS 1–6 IN MEOH- <i>D</i> ₄ . ^A	6
TABLE S2. ¹³ C NMR (200 MHz) OF COMPOUNDS 1–6 IN MEOH- <i>D</i> ₄ . ^A	7
TABLE S3. COMPARISON OF NMR DATA OF COMPOUND 1 AND CYTOSPORIN E ¹ IN MEOH- <i>D</i> ₄	14
TABLE S4. COMPARISON OF ¹ H NMR DATA OF COMPOUND 1 AND CALCULATED ¹ H NMR DATA OF SIX POSSIBLE ISOMERS OF 1 IN MEOH- <i>D</i> ₄	15
TABLE S5. COMPARISON OF ¹³ C NMR DATA OF COMPOUND 1 AND CALCULATED ¹³ C NMR DATA OF 6 POSSIBLE ISOMERS OF 1 IN MEOH- <i>D</i> ₄	16
TABLE S6. COMPARISON OF NMR DATA OF COMPOUND 2 AND CYTOSPORIN D ¹ IN MEOH- <i>D</i> ₄	30
TABLE S7. COMPARISON OF NMR DATA OF COMPOUND 2 AND CYTOSPORIN M ² IN MEOH- <i>D</i> ₄	31
TABLE S8. COMPARISON OF NMR DATA OF COMPOUND 3 AND CYTOSPORIN D ¹ IN MEOH- <i>D</i> ₄	32
TABLE S9. COMPARISON OF NMR DATA OF COMPOUND 3 AND CYTOSPORIN M ² IN MEOH- <i>D</i> ₄	33
TABLE S10. COMPARISON OF ¹ H NMR DATA OF COMPOUND 2 AND CALCULATED ¹ H NMR DATA OF 6 POSSIBLE ISOMERS OF 2 IN MEOH- <i>D</i> ₄	34
TABLE S11. COMPARISON OF ¹³ C NMR DATA OF COMPOUND 2 AND CALCULATED ¹³ C NMR DATA OF 6 POSSIBLE ISOMERS OF 1 IN MEOH- <i>D</i> ₄	35
TABLE S12. COMPARISON OF ¹ H NMR DATA OF COMPOUND 3 AND CALCULATED ¹ H NMR DATA OF 6 POSSIBLE ISOMERS OF 3 IN MEOH- <i>D</i> ₄	37
TABLE S13. COMPARISON OF ¹³ C NMR DATA OF COMPOUND 3 AND CALCULATED ¹³ C NMR DATA OF 6 POSSIBLE ISOMERS OF 3 IN MEOH- <i>D</i> ₄	38
TABLE S14. COMPARISON OF ¹ H NMR DATA OF COMPOUND 4 AND CALCULATED ¹ H NMR DATA OF 7 POSSIBLE ISOMERS OF 4 IN MEOH- <i>D</i> ₄	46
TABLE S15. COMPARISON OF ¹³ C NMR DATA OF COMPOUND 4 AND CALCULATED ¹³ C NMR DATA OF 7 POSSIBLE ISOMERS OF 4 IN MEOH- <i>D</i> ₄	47
TABLE S16. COMPARISON OF ¹ H NMR DATA OF COMPOUND 5 AND CALCULATED ¹ H NMR DATA OF 6 POSSIBLE ISOMERS OF 5 IN MEOH- <i>D</i> ₄	56
TABLE S17. COMPARISON OF ¹³ C NMR DATA OF COMPOUND 5 AND CALCULATED ¹³ C NMR DATA OF 6 POSSIBLE ISOMERS OF 5 IN MEOH- <i>D</i> ₄	57
TABLE S18. COMPARISON OF ¹ H NMR DATA OF COMPOUND 6 AND CALCULATED ¹ H NMR DATA OF 6 POSSIBLE ISOMERS OF 6 IN MEOH- <i>D</i> ₄	65
TABLE S19. COMPARISON OF ¹³ C NMR DATA OF COMPOUND 6 AND CALCULATED ¹³ C NMR DATA OF 6 POSSIBLE ISOMERS OF 6 IN MEOH- <i>D</i> ₄	66
TABLE S20. ¹ H AND ¹³ C NMR (700 MHz) DATA OF XYLASPORIN I (8) IN CDCl ₃ . ^A	71
TABLE S21. COMPARISON OF ¹ H NMR DATA OF COMPOUND 8 AND CALCULATED ¹ H NMR DATA OF 10 POSSIBLE ISOMERS OF 8 IN CDCl ₃	79
TABLE S22. COMPARISON OF ¹³ C NMR DATA OF COMPOUND 8 AND CALCULATED ¹ H NMR DATA OF 10 POSSIBLE ISOMERS OF 8 IN CDCl ₃	80
TABLE S23. ¹ H AND ¹³ C NMR (700 MHz) DATA OF XYLACREMOLIDE B (9) IN CDCl ₃ . ^A	82
TABLE S24. CRYSTALLOGRAPHY DATA. CRYSTAL DATA AND STRUCTURE REFINEMENT FOR COMPOUND 9	88
TABLE S25. <i>IN SILICO</i> ANALYSIS OF THE <i>PX</i> GENE CLUSTER WITHIN THE GENOME OF <i>XYLARIA</i> SP. X802.HOMOLOGUES BIOSYNTHETIC GENE CLUSTERS WERE IDENTIFIED FROM THE GENOME OF <i>XYLARIA</i> SP. X802 (<i>XYLARIA</i> SP. X802, NCBI ACCESSION NR: JAJFDH000000000) USING THE PROTEIN- PROTEIN BLAST (BLASTP) FUNCTION OF THE NCBI. RNA-SEQ DATA WAS MAPPED AGAINST THE IDENTIFIED <i>PX</i> GENE CLUSTER AND EXPRESSION LEVELS WERE CALCULATED USING GENEIOUS PRIME 2021.0.3 (BIOMATTERS, LTD.).....	90

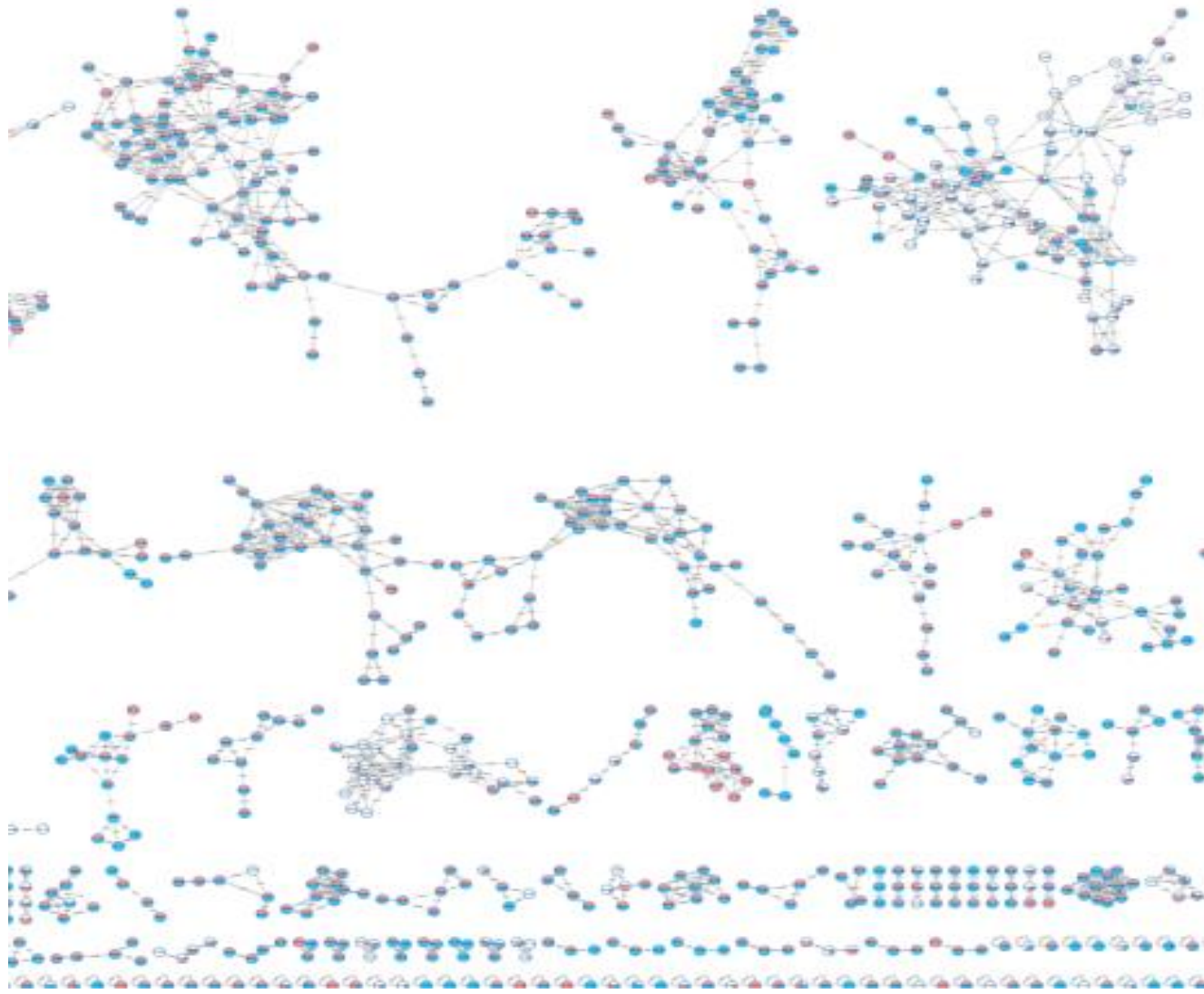


Figure S1. GNPS molecular network analysis of co-cultures. Overview comparisons of DCM extract of inhibition zone (pink color), X802 control (blue color) and T153 control (white color). Details have been deposited at Zenodo under the doi:10.5281/zenodo.10978114.

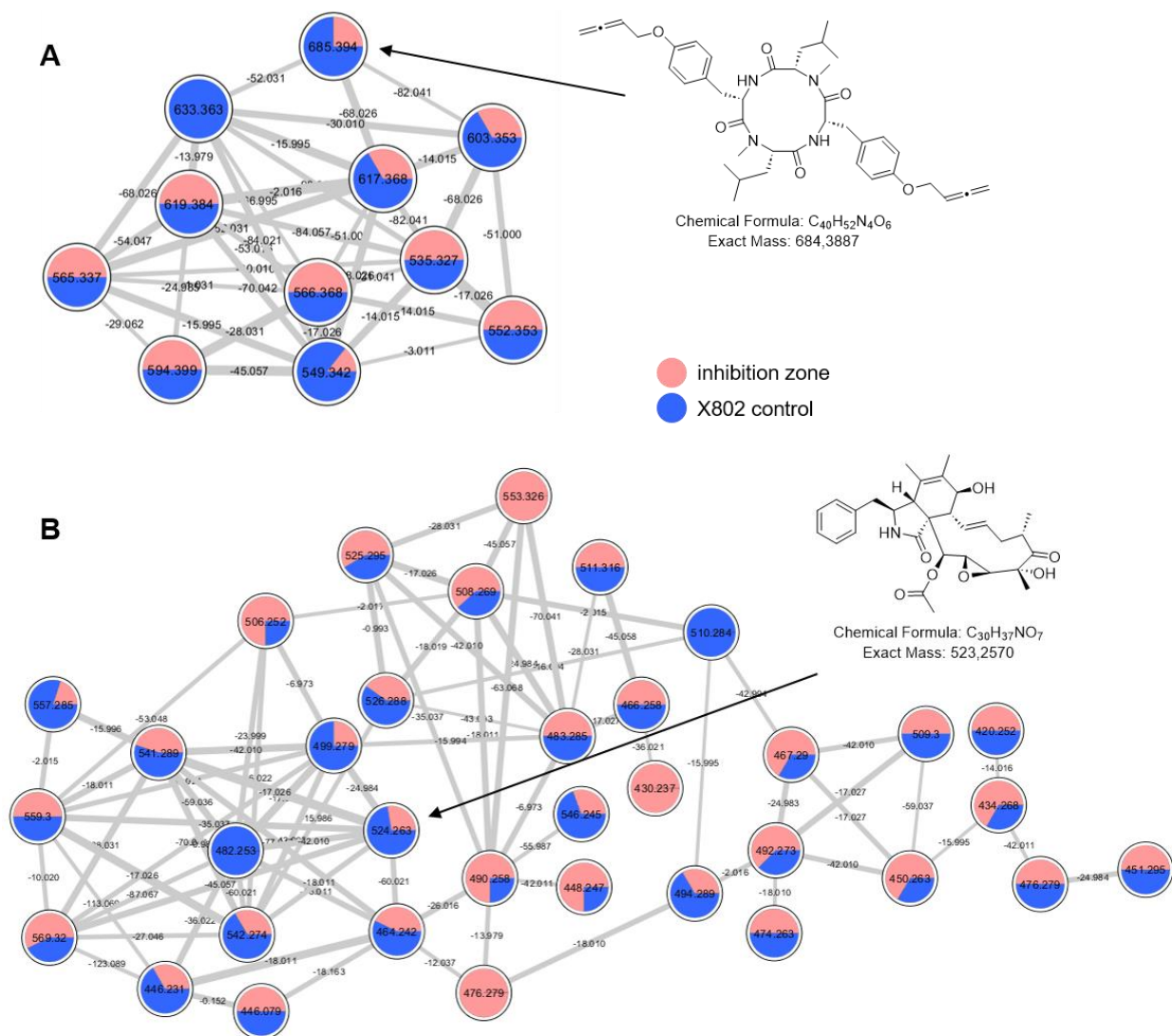
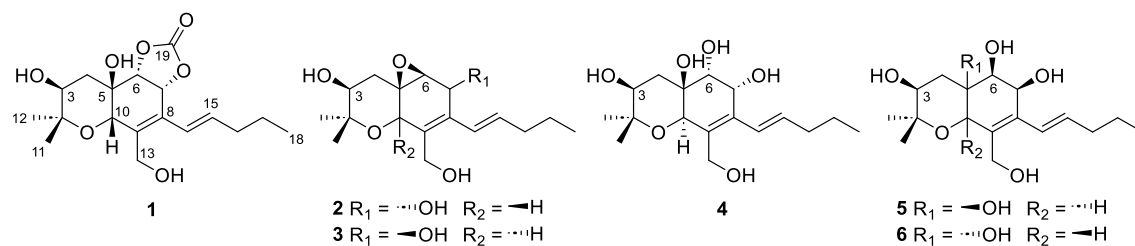


Figure S2. GNPS mediated molecular networking showing inhibition zone (pink color) and X802 control (blue color). A) pseudoxylallemycin cluster; B) cytochalasin cluster.

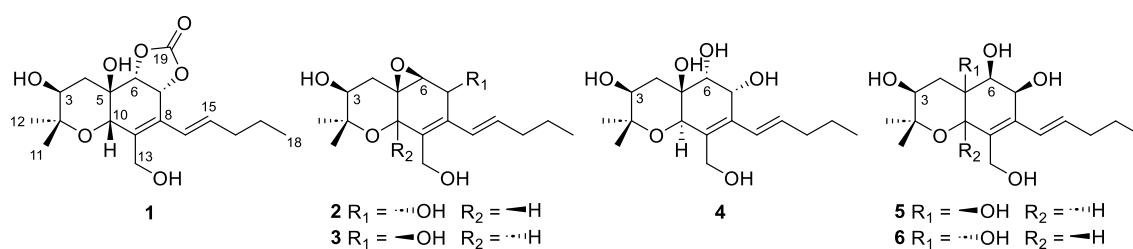
Table S1. ¹H NMR (800 MHz) data of compounds **1–6** in MeOH-*d*₄.^a



N°	1	2	3	4	5	6
	δ_{H}	δ_{H}	δ_{H}	δ_{H}	δ_{H}	δ_{H}
3	4.01 dd (12.0, 5.5)	3.63 dd (12.0, 5.0)	3.59 dd (10.5, 1.5)	3.86 dd (6.0, 2.5)	3.73 t (7.5)	3.97 dd (10.0, 4.5)
4 α	1.89 dd (13.0, 12.0)	1.63 dd (12.5, 5.0)	2.36 dd (15.0, 1.5)	2.07 dd (14.0, 6.0)	1.81 dd (14.0, 7.5)	1.88 dd (13.5, 10.0)
4 β	2.29 dd (13.0, 5.5)	2.23 t (12.5)	1.70 dd (15.0, 10.5)	1.83 dd (14.0, 2.5)	2.87 dd (14.0, 8.0)	2.28 dd (13.5, 4.5)
6	4.75 d (8.0)	3.22 brs	3.29 brs	3.97 d (6.5)	3.70 d (4.5)	3.62 d (4.5)
7	5.57 d (8.0)	4.61 brs	4.60 brs	4.05 d (6.5)	4.54 d (4.5)	4.48 d (4.5)
10	4.22 s	4.49 s	4.49 s	4.11 s	4.50 s	4.15 s
11	1.27 s	1.31 s	1.15 s	1.28 s	1.23 s	1.27 s
12	1.22 s	1.27 s	1.12 s	1.25 s	1.13 s	1.21 s
13	4.13 d (12.5),	4.03 d (12.5),	4.14 d (12.5),	4.12 d (12.0),	4.23 d (12.0),	4.19 d (12.0),
	4.45 d (12.5)	4.38 d (12.5)	4.38 d (12.5)	4.40 d (12.0)	4.38 d (12.0)	4.36 d (12.0)
14	6.52 d (16.0)	6.44 d (16.0)	6.40 d (16.0)	6.23 d (16.0)	6.44 d (16.0)	6.27 d (16.0)
15	6.04 dt (16.0, 7.0)	6.11 dt (16.0, 7.0)	6.05 dt (16.0, 7.0)	6.01 dt (16.0, 7.0)	6.09 dt (16.0, 7.0)	6.03 dt (16.0, 7.0)
16	2.20 q (7.0)	2.16 m	2.13 m	2.15 m	2.16 m	2.17 m
17	1.50 m	1.47 m	1.44 m	1.47 m	1.48 m	1.48 m
18	0.96 t (7.5)	0.94 t (7.5)	0.91 t (7.5)	0.95 t (7.5)	0.96 t (7.5)	0.96 t (7.5)

^a Coupling constants (in parentheses) are in Hz.

Table S2. ^{13}C NMR (200 MHz) of compounds 1–6 in $\text{MeOH-}d_4$.^a



N°	1	2	3	4	5	6
	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}	δ_{C}
2	77.5, s	77.6, s	74.8, s	85.4 s	85.3 s	77.1 s
3	71.2, d	73.7, d	73.1, d	78.0 d	72.0 d	72.0 d
4	42.0, t	36.2, t	34.1, t	38.5 t	37.2 t	40.9 t
5	67.4, s	57.0, s	59.2, s	85.5 s	81.9 s	82.0 s
6	80.8, d	61.5, d	59.5, d	74.0 d	72.9 d	76.5 d
7	75.1, d	64.9, d	64.8, d	74.6 d	68.5 d	69.1 d
8	130.0, s	130.7, s	131.5, s	134.5 s	135.1 s	137.2 s
9	135.5, s	133.3, s	133.8, s	137.6 s	134.9 s	132.2 s
10	70.0, d	67.3, d	67.4, d	74.8 d	86.2 d	72.9 d
11	16.5, q	16.1, q	24.5, q	22.7 q	25.6 q	18.1 q
12	28.0, q	27.7, q	25.5, q	28.1 q	26.5 q	27.3 q
13	59.7, t	59.3, t	59.6, t	59.6 t	58.1 t	59.8 t
14	125.5, d	126.7, d	126.7, d	125.8 d	126.7 d	126.4 d
15	136.4, d	135.2, d	134.8, d	136.7 d	135.3 d	136.7 d
16	36.5, t	36.4, t	36.4, t	36.4 t	36.4 t	36.6 t
17	23.2, t	23.3, t	23.3, t	23.1 t	23.3 t	23.4 t
18	13.8, q	13.7, q	13.8, q	13.7 q	13.9 q	13.9 q
19	155.9, s					

^a ^{13}C NMR data were assigned based on HSQC and HMBC experiments.

Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 mDa / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

231 formula(e) evaluated with 2 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT Norm	Fit Conf %	C	H	O
709.3430	709.3435	-0.5	-0.7	10.5	C36 H53 O14	293.2	0.000	100.00	36	53	14
	709.3470	-4.0	-5.6	32.5	C54 H45 O	305.8	12.536	0.00	54	45	1

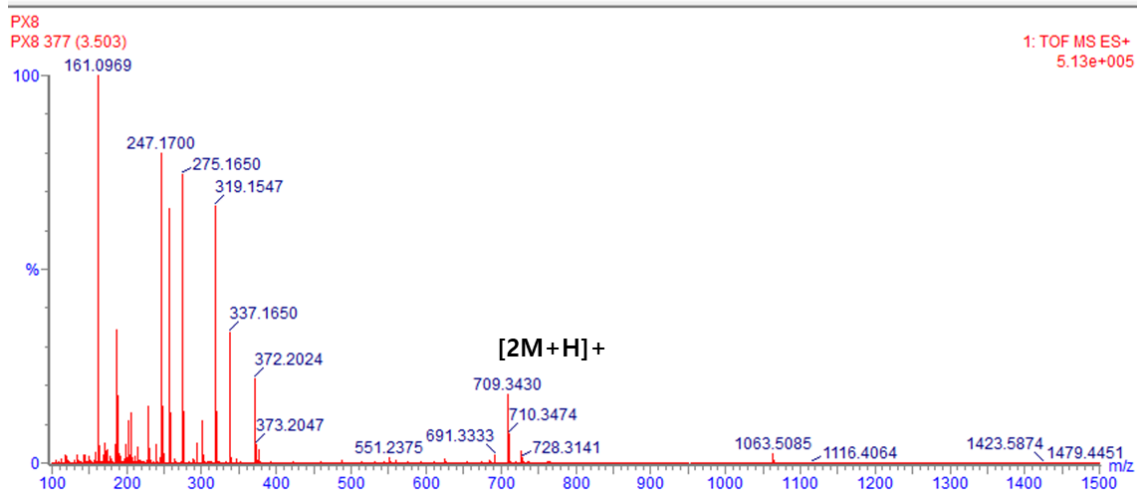


Figure S3. HR-ESIMS data of compound 1.

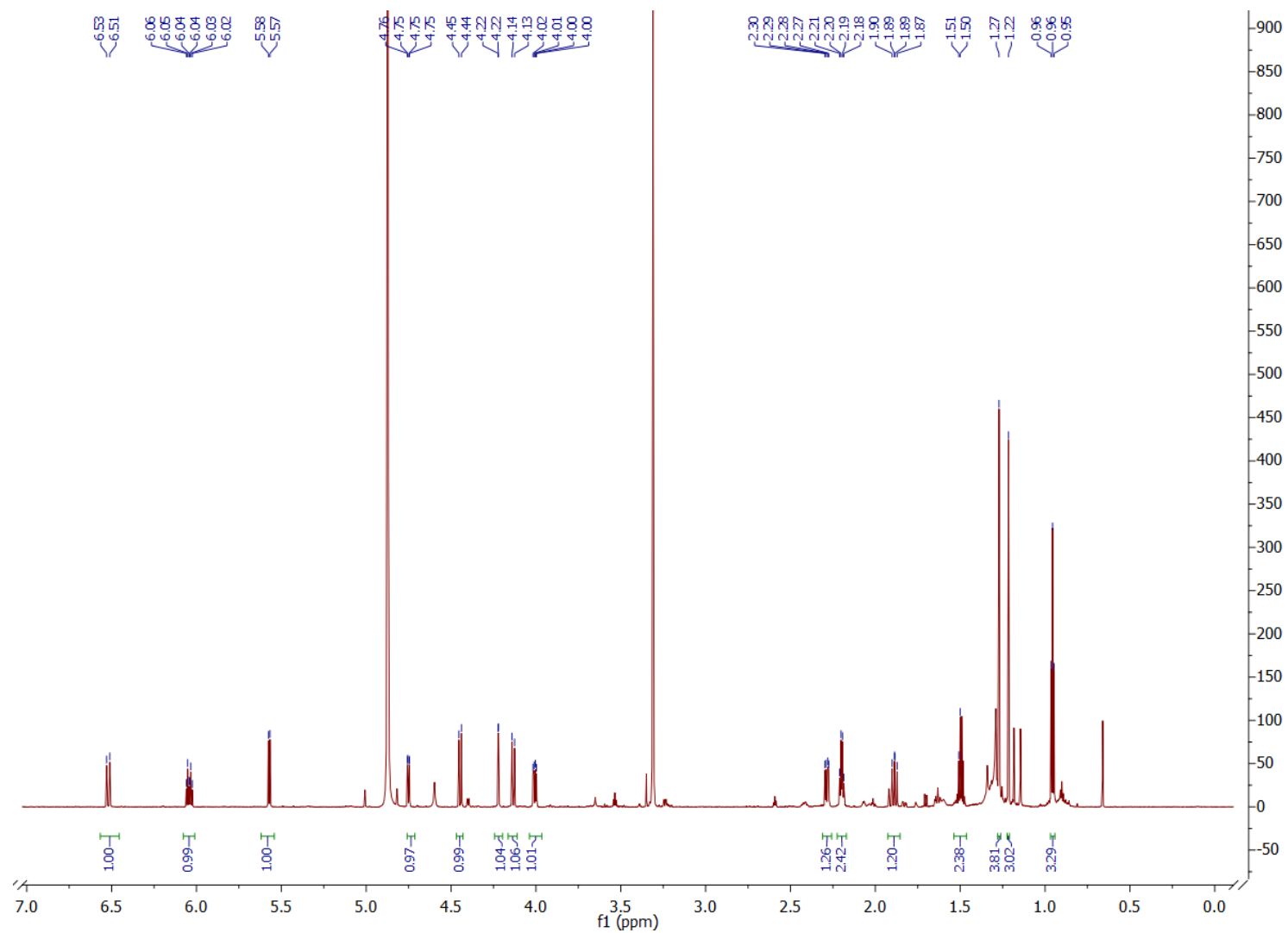


Figure S4. ^1H NMR spectrum of compound 1.

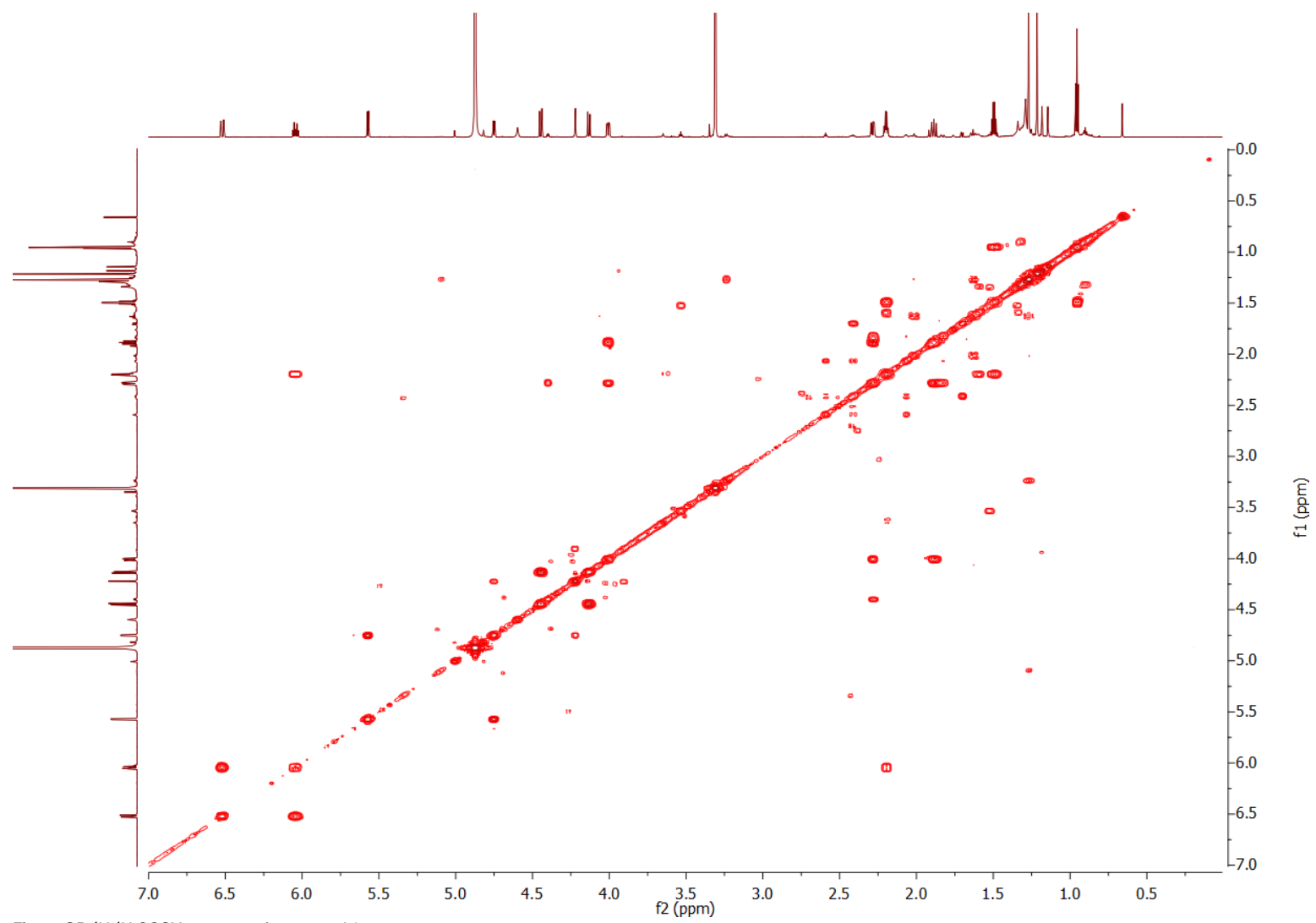


Figure S5. ^1H - ^1H COSY spectrum of compound 1.

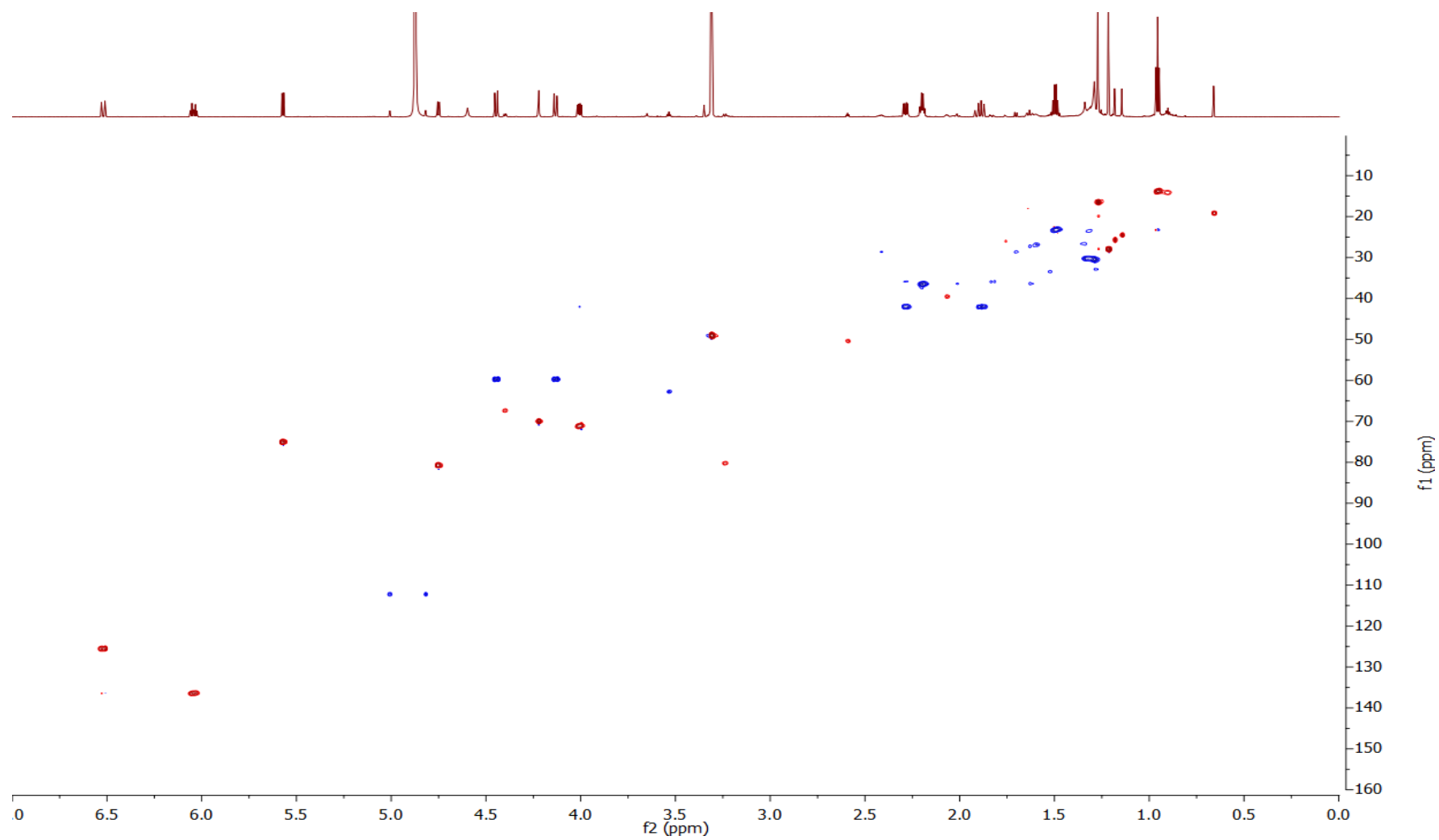


Figure S6. ^1H - ^{13}C HSQC spectrum of compound 1.

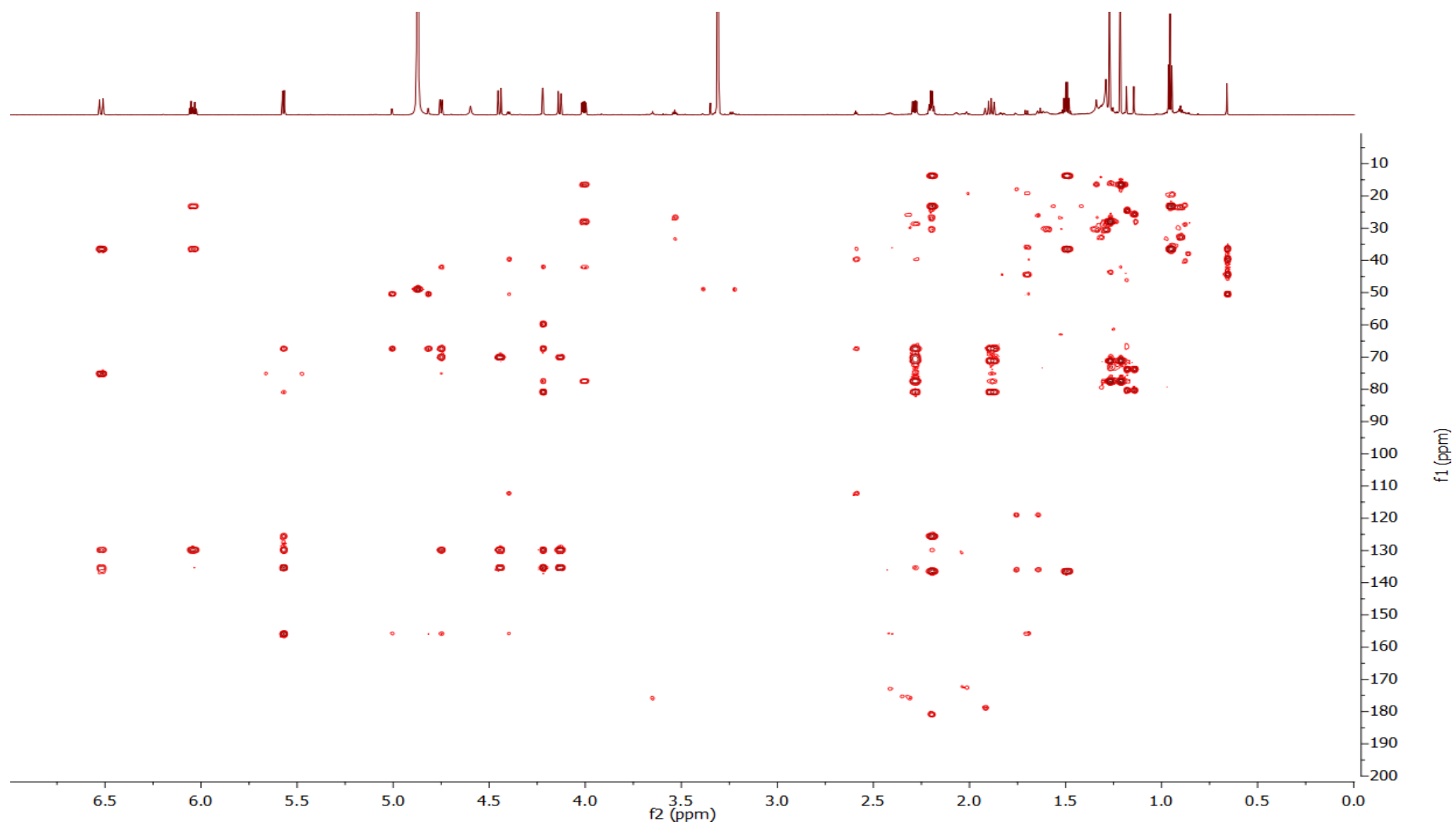


Figure S7. ^1H - ^{13}C HMBC spectrum of compound 1.

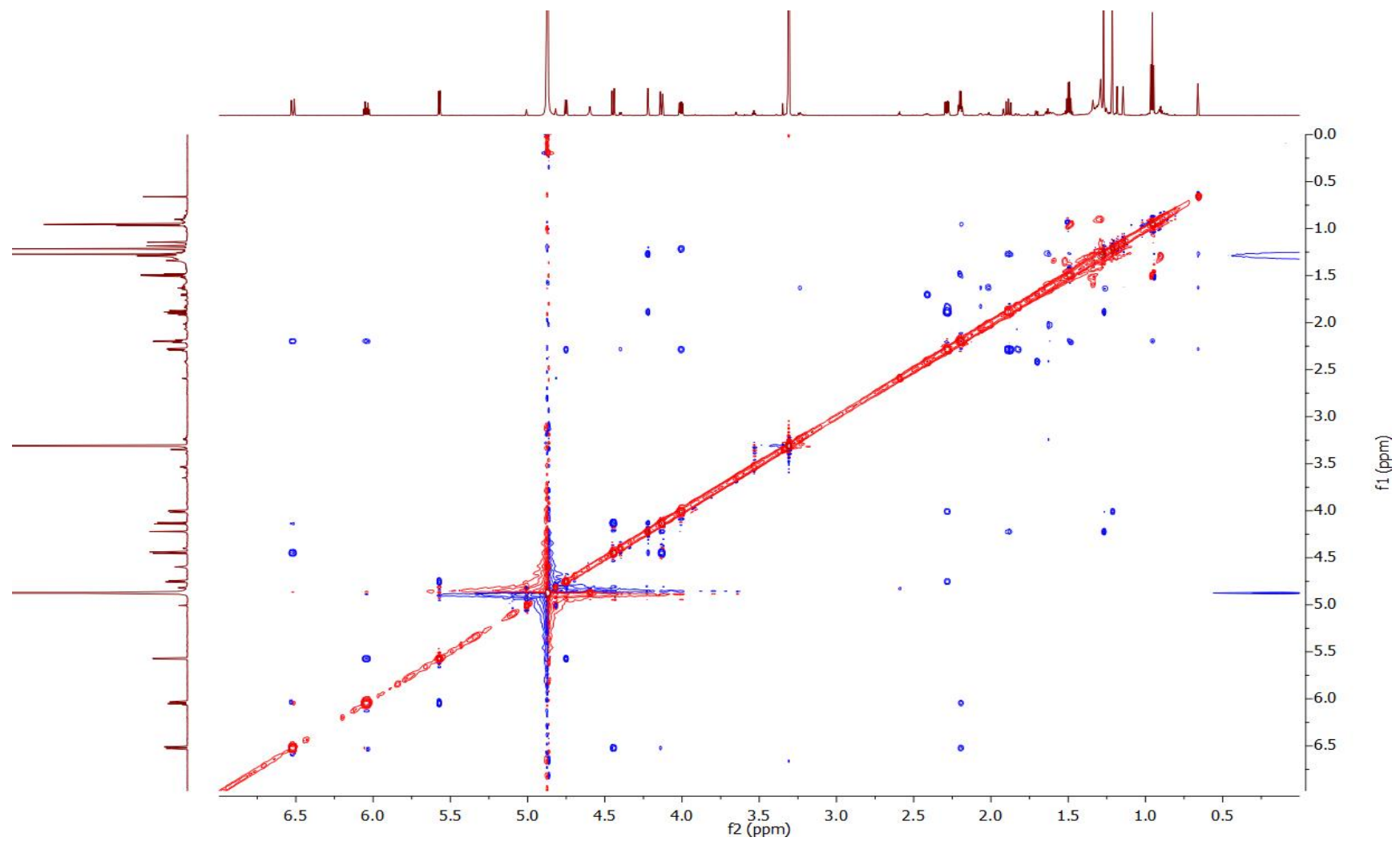
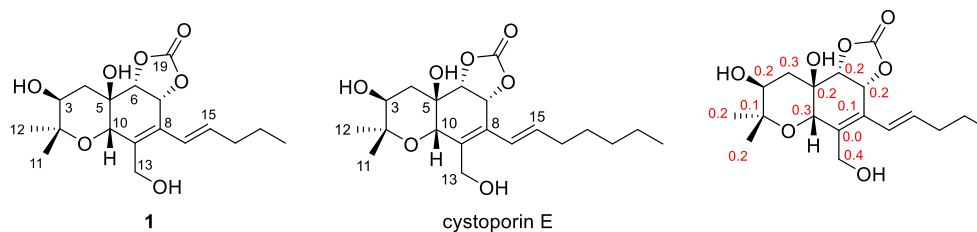


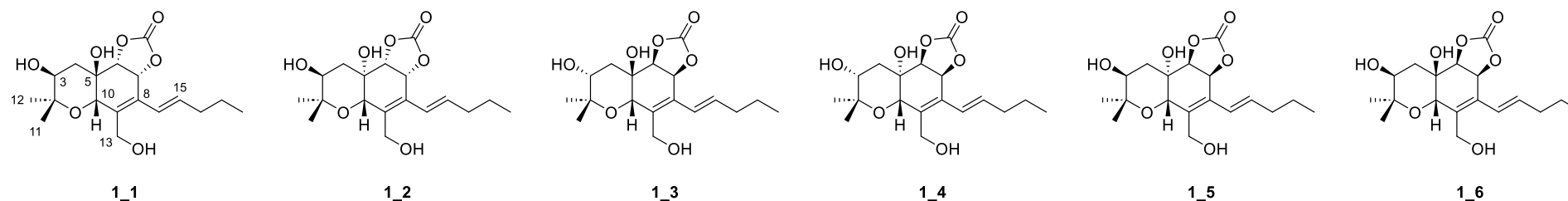
Figure S8. ^1H - ^1H ROESY spectrum of compound 1.

Table S3. Comparison of NMR data of compound **1** and cytosporin E¹ in MeOH-*d*₄.



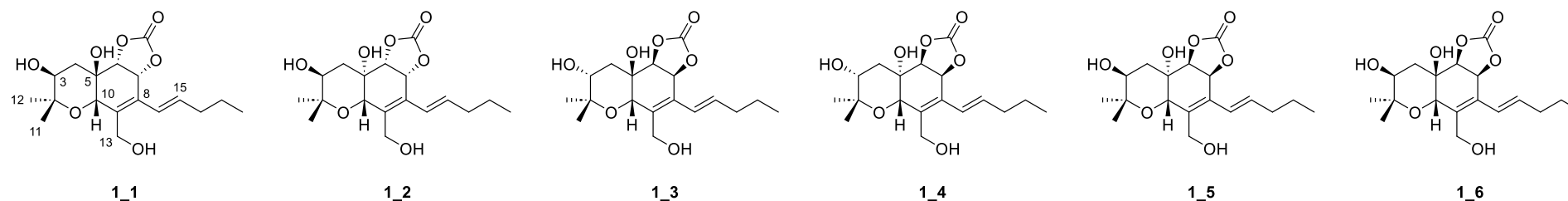
N°	compound 1		cytosporin E ¹		Δδ _(compound 1-cytosporin E)	
	δ _C	δ _H	δ _C	δ _H	δ _C	δ _H
2	77.5		77.6		0.1	
3	71.2	4.01	71.4	4.05	0.2	0.04
4	42.0	1.89	42.3	1.90	0.3	0.01
		2.29		2.30		0.01
5	67.4		67.6		0.2	
6	80.8	4.75	81.0	4.78	0.2	0.03
7	75.1	5.57	75.3	5.57	0.2	0.00
8	130.0		130.1		0.1	
9	135.5		135.5		0.0	
10	70.0	4.22	70.3	4.25	0.3	0.03
11	16.5	1.27	16.8	1.30	0.2	0.03
12	28.0	1.22	28.2	1.25	0.2	0.03
13	59.7	4.13	60.1	4.18	0.4	0.05
		4.45		4.45		0.00
			Average		0.17	0.02
			s		0.10	0.02
			R²		0.999997	0.999941

Table S4. Comparison of ¹H NMR data of compound **1** and calculated ¹H NMR data of six possible isomers of **1** in MeOH-*d*₄.



N°	Exp	1_1				1_2				1_3				1_4				1_5				1_6			
		unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ
3	4,01	4,31	0,30	4,13	0,12	4,02	0,01	3,94	0,07	3,91	0,10	3,71	0,30	3,56	0,45	3,55	0,46	4,12	0,11	4,15	0,14	3,82	0,19	3,74	0,27
4	1,89	1,98	0,09	1,89	0,00	1,76	0,13	1,79	0,10	1,99	0,10	1,93	0,04	1,99	0,10	1,92	0,03	1,63	0,26	1,58	0,31	1,48	0,41	1,53	0,36
	2,29	2,16	0,13	2,06	0,23	2,03	0,26	2,04	0,25	2,14	0,15	2,07	0,22	2,39	0,10	2,33	0,04	2,20	0,09	2,17	0,12	2,32	0,03	2,33	0,04
6	4,75	4,86	0,11	4,67	0,08	4,60	0,15	4,49	0,26	6,07	1,32	5,71	0,96	4,69	0,06	4,74	0,01	4,54	0,21	4,59	0,16	5,00	0,25	4,84	0,09
7	5,57	5,51	0,06	5,29	0,28	5,48	0,09	5,34	0,23	5,51	0,06	5,19	0,38	5,13	0,44	5,20	0,37	5,18	0,39	5,25	0,32	5,55	0,02	5,37	0,20
10	4,22	4,48	0,26	4,29	0,07	4,41	0,19	4,31	0,09	4,35	0,13	4,11	0,11	4,94	0,72	5,00	0,78	4,76	0,54	4,82	0,60	4,18	0,04	4,08	0,14
11	1,27	1,30	0,03	1,23	0,04	1,21	0,06	1,26	0,01	1,32	0,05	1,31	0,04	1,28	0,01	1,18	0,09	1,26	0,01	1,20	0,07	1,25	0,02	1,31	0,04
12	1,22	1,50	0,28	1,42	0,20	1,35	0,13	1,39	0,17	1,23	0,01	1,22	0,00	1,35	0,13	1,25	0,03	1,39	0,17	1,34	0,12	1,22	0,00	1,28	0,06
13	4,13	4,30	0,17	4,12	0,01	4,51	0,38	4,41	0,28	4,45	0,32	4,21	0,08	4,29	0,16	4,32	0,19	4,27	0,14	4,31	0,18	4,34	0,21	4,22	0,09
	4,45	4,72	0,27	4,53	0,08	4,58	0,13	4,48	0,03	4,46	0,01	4,22	0,23	4,57	0,12	4,61	0,16	4,56	0,11	4,61	0,16	4,60	0,15	4,46	0,01
14	6,52	6,76	0,24	6,49	0,03	6,78	0,26	6,58	0,06	6,76	0,24	6,35	0,17	6,09	0,43	6,21	0,31	6,11	0,41	6,21	0,31	6,85	0,33	6,58	0,06
15	6,04	6,51	0,47	6,25	0,21	6,41	0,37	6,23	0,19	6,66	0,62	6,26	0,22	6,17	0,13	6,28	0,24	6,08	0,04	6,18	0,14	6,52	0,48	6,28	0,24
16	2,2	2,37	0,17	2,26	0,06	2,26	0,06	2,26	0,06	2,32	0,12	2,24	0,04	2,20	0,00	2,14	0,06	2,24	0,04	2,22	0,02	2,35	0,15	2,35	0,15
17	1,5	1,58	0,08	1,50	0,00	1,51	0,01	1,54	0,04	1,56	0,06	1,53	0,03	1,49	0,01	1,40	0,10	1,53	0,03	1,48	0,02	1,60	0,10	1,64	0,14
18	0,96	0,93	0,03	0,87	0,09	0,91	0,05	0,97	0,01	0,95	0,01	0,97	0,01	1,01	0,05	0,89	0,07	0,98	0,02	0,91	0,05	0,92	0,04	1,00	0,04
	R²	0,99734		0,99734		0,99642		0,99642		0,98665		0,98666		0,98808		0,98808		0,99198		0,99198		0,99604		0,99604	
	MAE		0,18		0,10		0,15		0,12		0,22		0,19		0,19		0,20		0,17		0,18		0,16		0,13

Table S5. Comparison of ^{13}C NMR data of compound **1** and calculated ^{13}C NMR data of 6 possible isomers of **1** in MeOH-*d*.



N°	Exp	1_1				1_2				1_3				1_4				1_5				1_6			
		unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ
2	77,5	81,0	3,5	79,5	2,0	81,3	3,8	80,1	2,6	80,8	3,3	78,9	1,4	82,1	4,6	79,9	2,4	81,0	3,5	78,8	1,3	80,5	3,0	79,0	1,5
3	71,2	74,1	2,9	72,4	1,2	73,7	2,5	72,3	1,1	75,0	3,8	73,0	1,8	74,9	3,7	72,6	1,4	73,4	2,2	71,2	0,0	74,9	3,7	73,3	2,1
4	42	43,7	1,7	41,5	0,5	40,8	1,2	38,8	3,2	38,4	3,6	35,6	6,4	36,1	5,9	33,4	8,6	42,1	0,1	39,6	2,4	41,9	0,1	39,7	2,3
5	67,4	70,7	3,3	69,0	1,6	75,6	8,2	74,2	6,8	70,9	3,5	68,8	1,4	74,8	7,4	72,5	5,1	76,0	8,6	73,8	6,4	73,1	5,7	71,5	4,1
6	80,8	83,3	2,5	81,8	1,0	81,7	0,9	80,4	0,4	80,9	0,1	79,0	1,8	80,8	0,0	78,5	2,3	81,8	1,0	79,6	1,2	78,6	2,2	77,1	3,7
7	75,1	76,7	1,6	75,1	0,0	77,1	2,0	75,8	0,7	76,9	1,8	74,9	0,2	79,5	4,4	77,3	2,2	81,4	6,3	79,2	4,1	76,9	1,8	75,3	0,2
8	130	133,8	3,8	133,2	3,2	129,2	0,8	129,0	1,0	135,1	5,1	134,3	4,3	135,6	5,6	134,0	4,0	134,1	4,1	132,3	2,3	132,8	2,8	132,4	2,4
9	135,5	134,4	1,1	133,9	1,6	139,3	3,8	139,2	3,7	133,9	1,6	133,0	2,5	140,6	5,1	139,0	3,5	140,8	5,3	139,0	3,5	134,1	1,4	133,6	1,9
10	70	72,1	2,1	70,4	0,4	71,8	1,8	70,4	0,4	76,3	6,3	74,3	4,3	70,7	0,7	68,4	1,6	70,6	0,6	68,4	1,6	75,7	5,7	74,1	4,1
11	16,5	16,5	0,0	13,8	2,7	15,9	0,6	13,3	3,2	23,2	6,7	20,2	3,7	22,0	5,5	19,2	2,7	16,0	0,5	13,4	3,1	16,5	0,0	13,8	2,7
12	28	28,7	0,7	26,3	1,7	28,7	0,7	26,4	1,6	26,2	1,8	23,2	4,8	26,9	1,1	24,1	3,9	29,1	1,1	26,5	1,5	28,8	0,8	26,3	1,7
13	59,7	61,6	1,9	59,8	0,1	58,6	1,1	56,9	2,8	62,8	3,1	60,5	0,8	60,8	1,1	58,4	1,3	61,4	1,7	59,1	0,6	61,5	1,8	59,7	0,0
14	125,5	122,7	2,8	121,9	3,6	121,6	3,9	121,2	4,3	122,6	2,9	121,5	4,0	123,1	2,4	121,3	4,2	123,7	1,8	121,7	3,8	122,7	2,8	122,0	3,5
15	136,4	140,5	4,1	140,1	3,7	137,4	1,0	137,3	0,9	140,5	4,1	139,8	3,4	139,7	3,3	138,1	1,7	138,5	2,1	136,7	0,3	139,2	2,8	138,8	2,4
16	36,5	40,1	3,6	37,8	1,3	40,8	4,3	38,8	2,3	40,8	4,3	38,1	1,6	40,9	4,4	38,2	1,7	39,7	3,2	37,3	0,8	40,4	3,9	38,2	1,7
17	23,2	27,3	4,1	24,8	1,6	27,5	4,3	25,2	2,0	27,5	4,3	24,5	1,3	28,7	5,5	26,0	2,8	27,1	3,9	24,5	1,3	26,8	3,6	24,3	1,1
18	13,8	14,8	1,0	12,1	1,7	15,4	1,6	12,8	1,0	15,5	1,7	12,3	1,5	16,2	2,4	13,4	0,4	15,7	1,9	13,1	0,7	15,0	1,2	12,3	1,5
19	155,9	152,0	3,9	151,7	4,2	152,9	3,0	153,1	2,8	153,7	2,2	153,2	2,7	152,2	3,7	150,7	5,2	152,6	3,3	150,8	5,1	153,7	2,2	153,6	2,3
R²		0,99879		0,99879		0,99801		0,99801		0,99753		0,99753		0,99668		0,99668		0,99795		0,99795		0,99843		0,99843	
MAE			2,47		1,78		2,52		2,26		3,35		2,64		3,72		3,06		2,85		2,22		2,53		2,18

Functional	Solvent?		Basis Set		Type of Data	
B3LYP	PCM		6-31+G(d,p)		Unscaled Shifts	
	Isomer 1	Isomer 2	Isomer 3	Isomer 4	Isomer 5	Isomer 6
sDP4+ (H data)	95,23%	3,39%	0,00%	0,00%	0,00%	1,38%
sDP4+ (C data)	98,41%	0,21%	0,00%	0,00%	0,23%	1,15%
sDP4+ (all data)	99,98%	0,01%	0,00%	0,00%	0,00%	0,02%
uDP4+ (H data)	1,42%	77,70%	0,80%	0,01%	0,01%	20,08%
uDP4+ (C data)	87,78%	0,20%	0,83%	0,00%	0,02%	11,17%
uDP4+ (all data)	34,12%	4,17%	0,18%	0,00%	0,00%	61,53%
DP4+ (H data)	31,66%	61,84%	0,00%	0,00%	0,00%	6,50%
DP4+ (C data)	99,85%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,15%
DP4+ (all data)	99,97%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,03%

Figure S9. DP4+ probability analysis for the determination of the absolute configuration of 1.

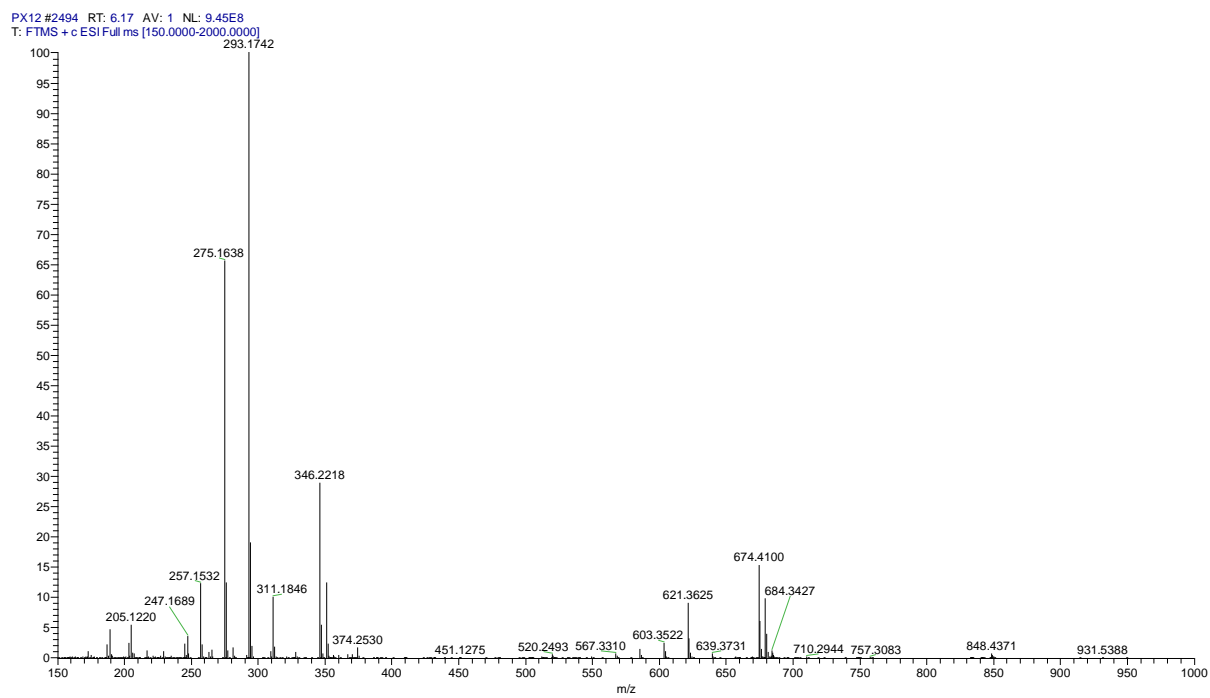


Figure S10. HR-ESIMS data of compound 2.

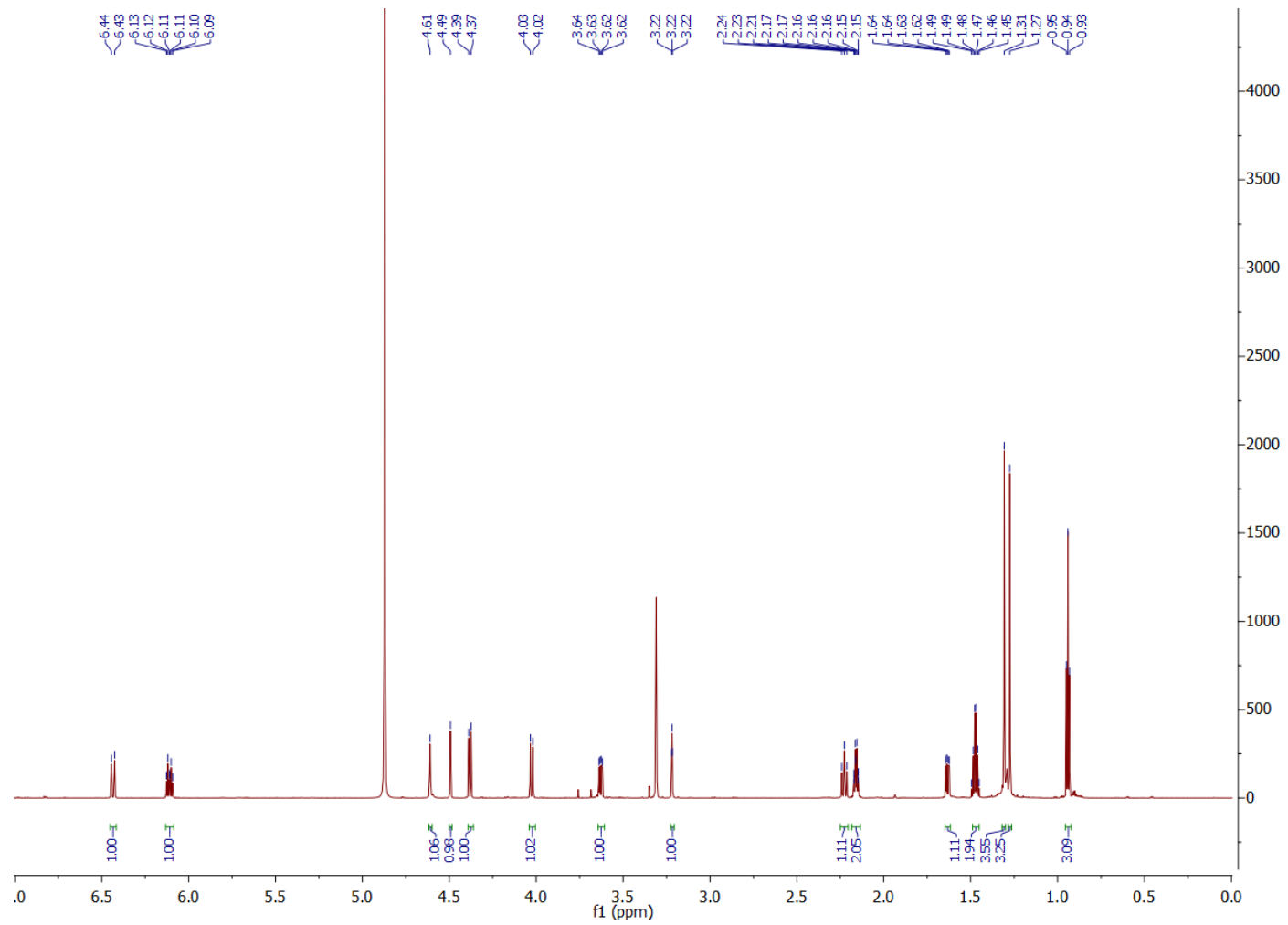


Figure S11. ¹H NMR spectrum of compound 2.

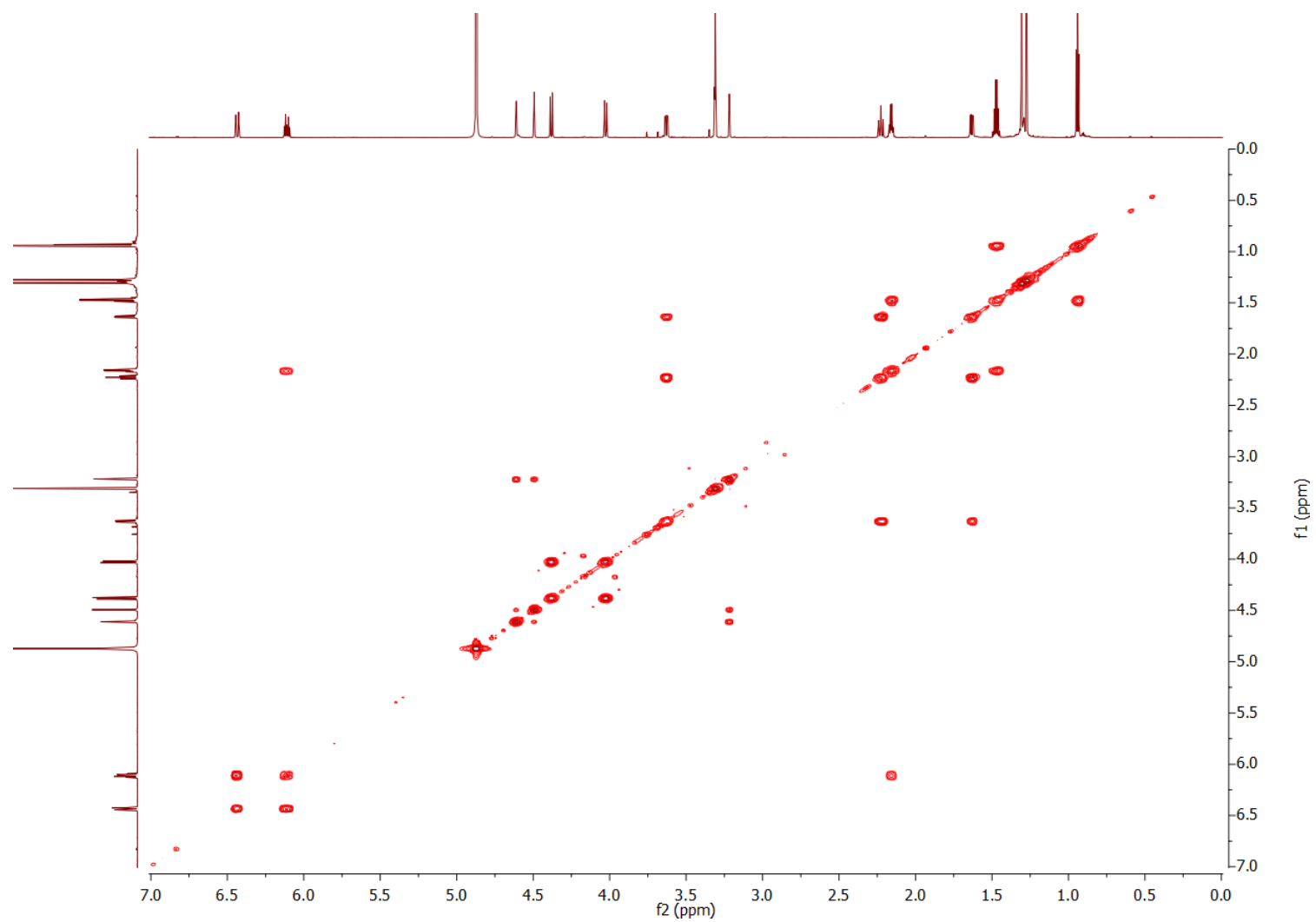


Figure S12. ^1H - ^1H COSY spectrum of compound **2**.

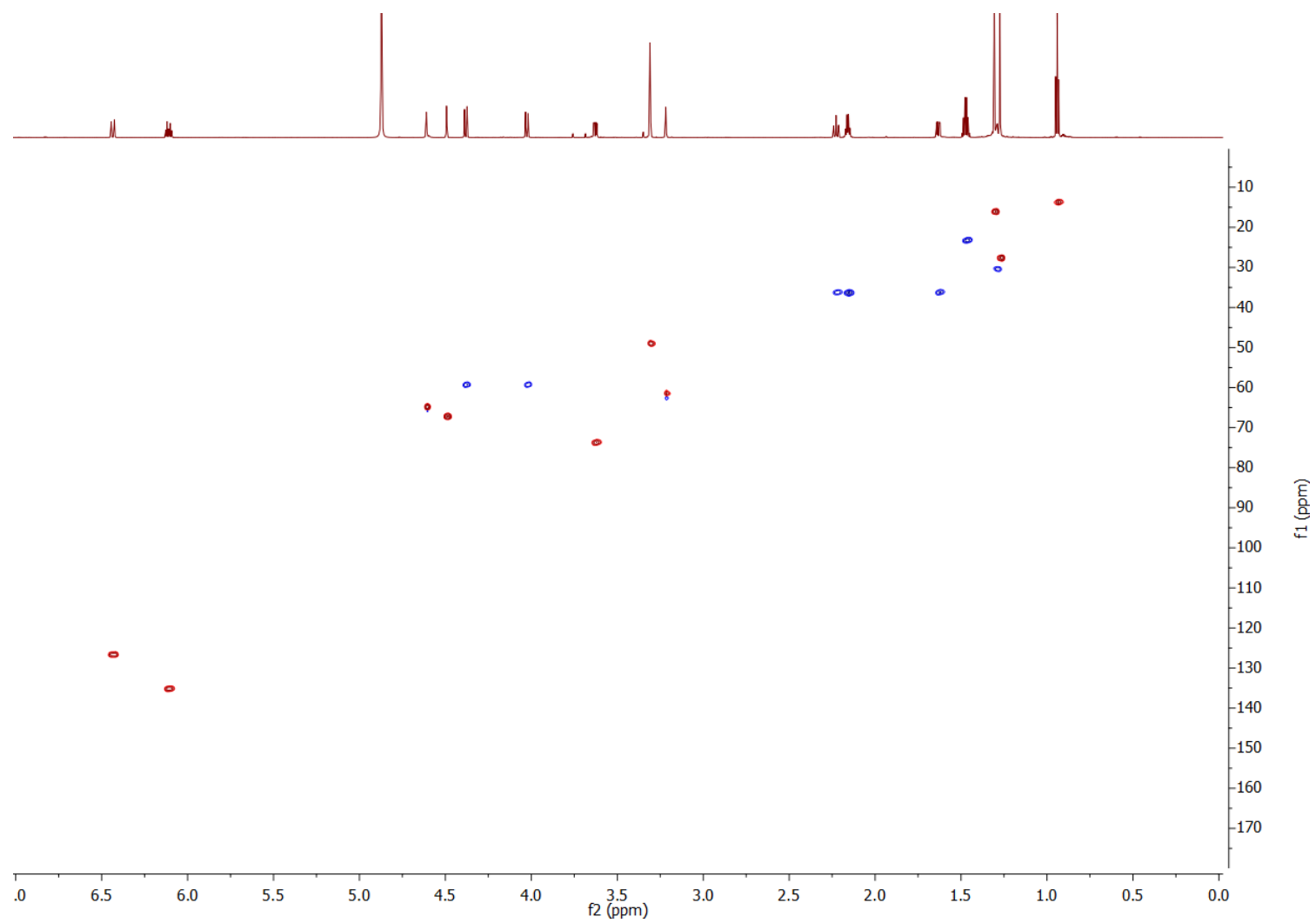


Figure S13. ^1H - ^{13}C HSQC spectrum of compound 2.

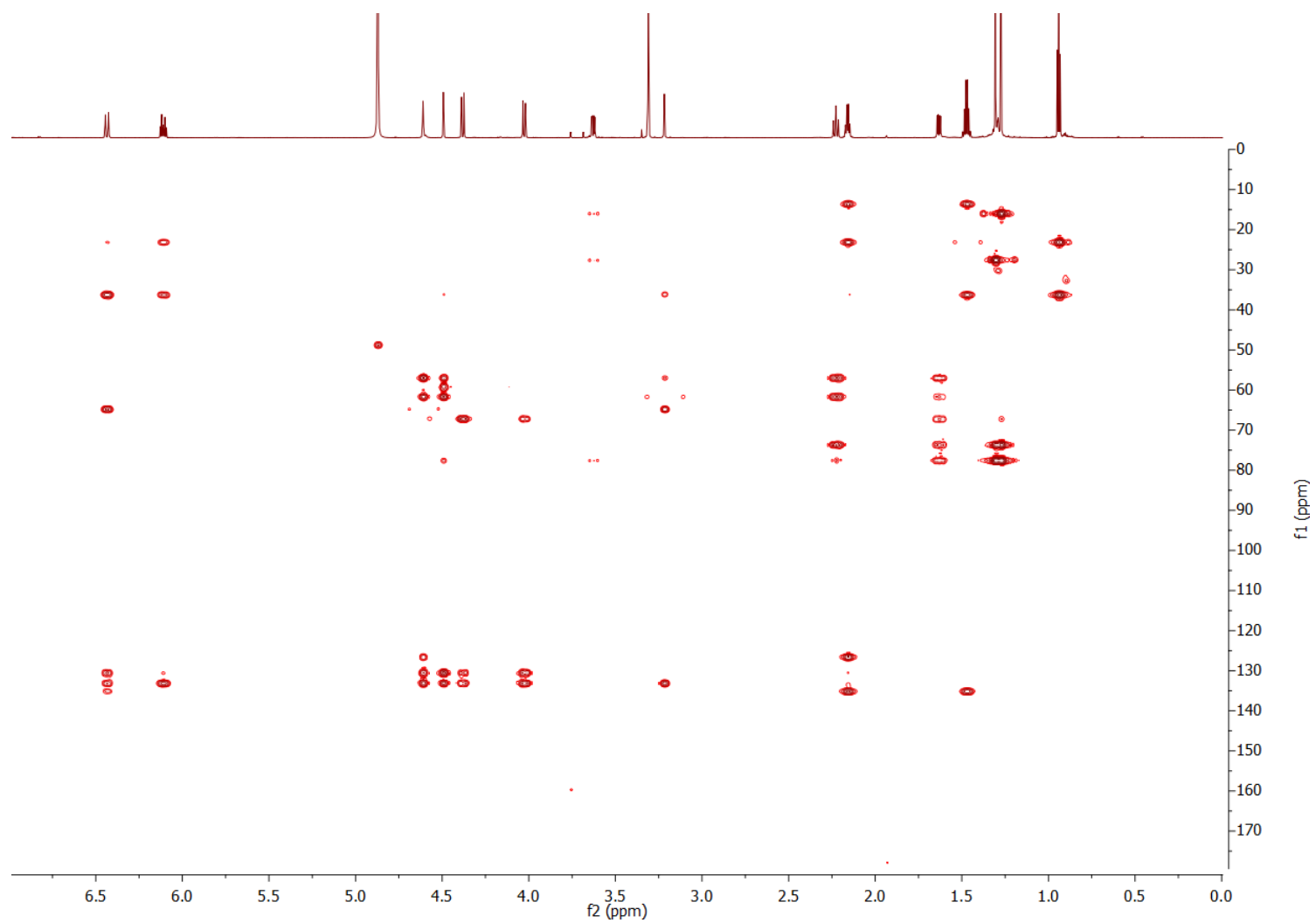


Figure S14. ^1H - ^{13}C HMBC spectrum of compound 2.

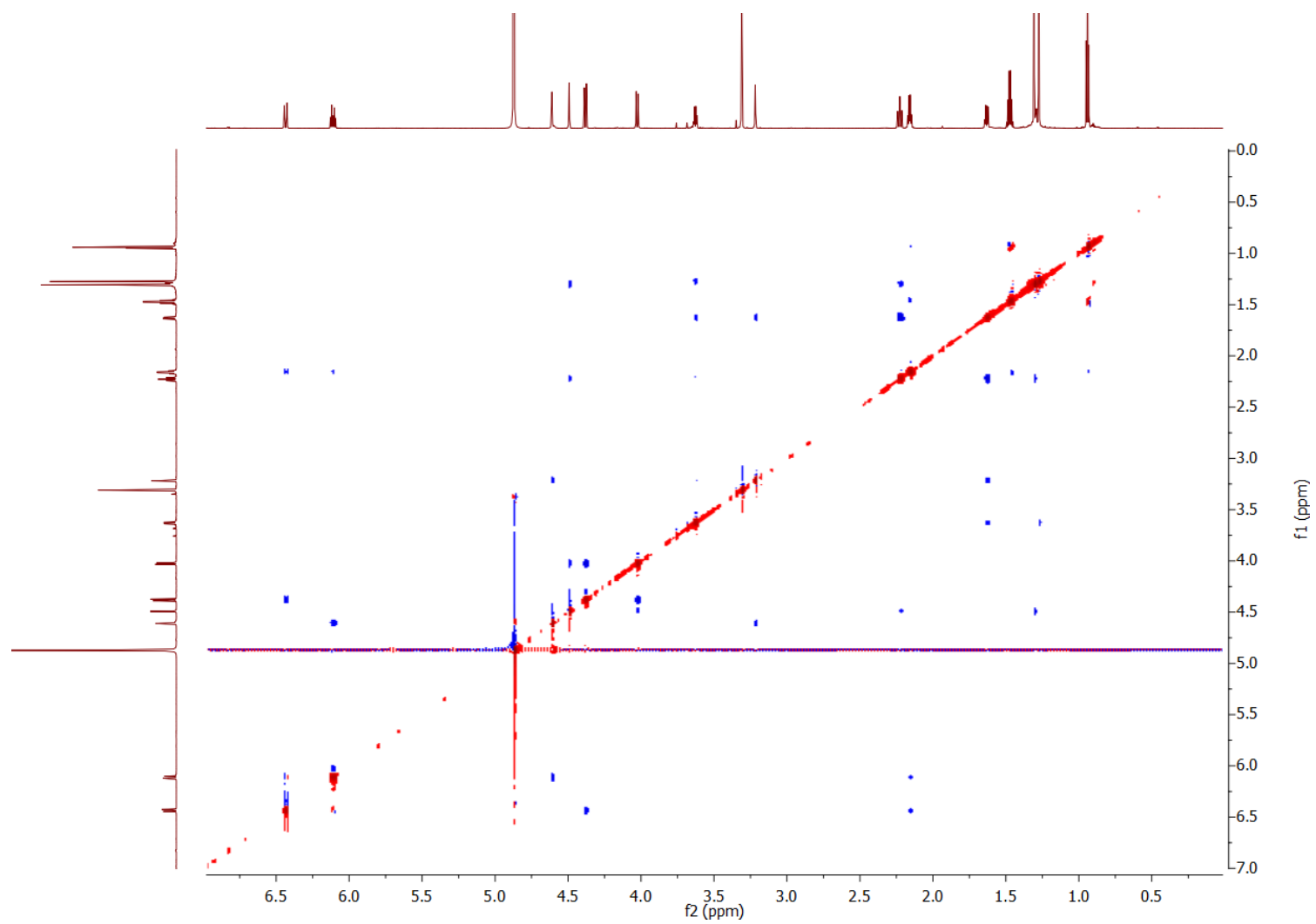


Figure S15. ^1H - ^1H ROESY spectrum of compound 2.

Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 mDa / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

183 formula(e) evaluated with 2 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT Norm	Fit Conf %	C	H	O
621.3627	621.3639	-1.2	-1.9	8.5	C34 H53 O10	201.5	0.147	86.30	34	53	10
	621.3580	4.7	7.6	17.5	C41 H49 O5	203.4	1.988	13.70	41	49	5

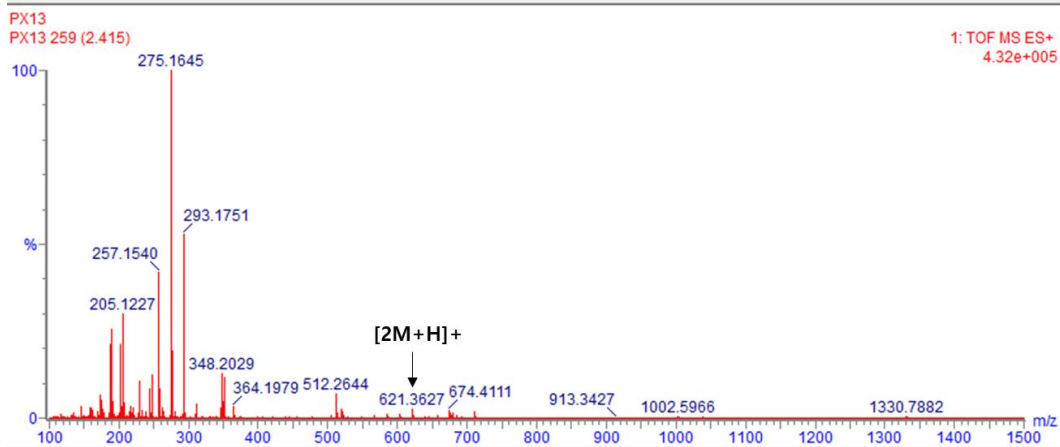


Figure S16. HR-ESIMS data of compound 3.

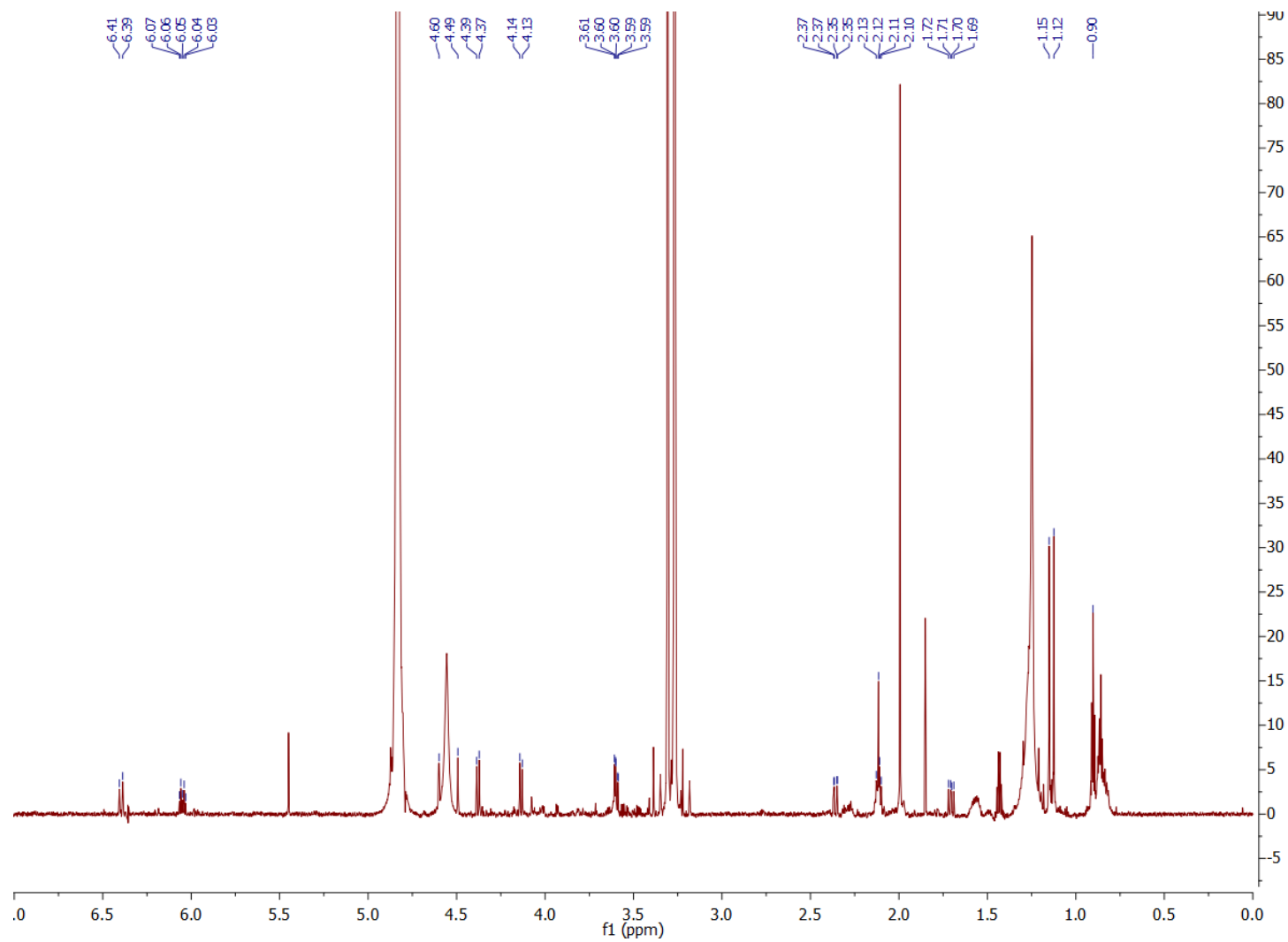


Figure S17. ¹H NMR spectrum of compound 3.

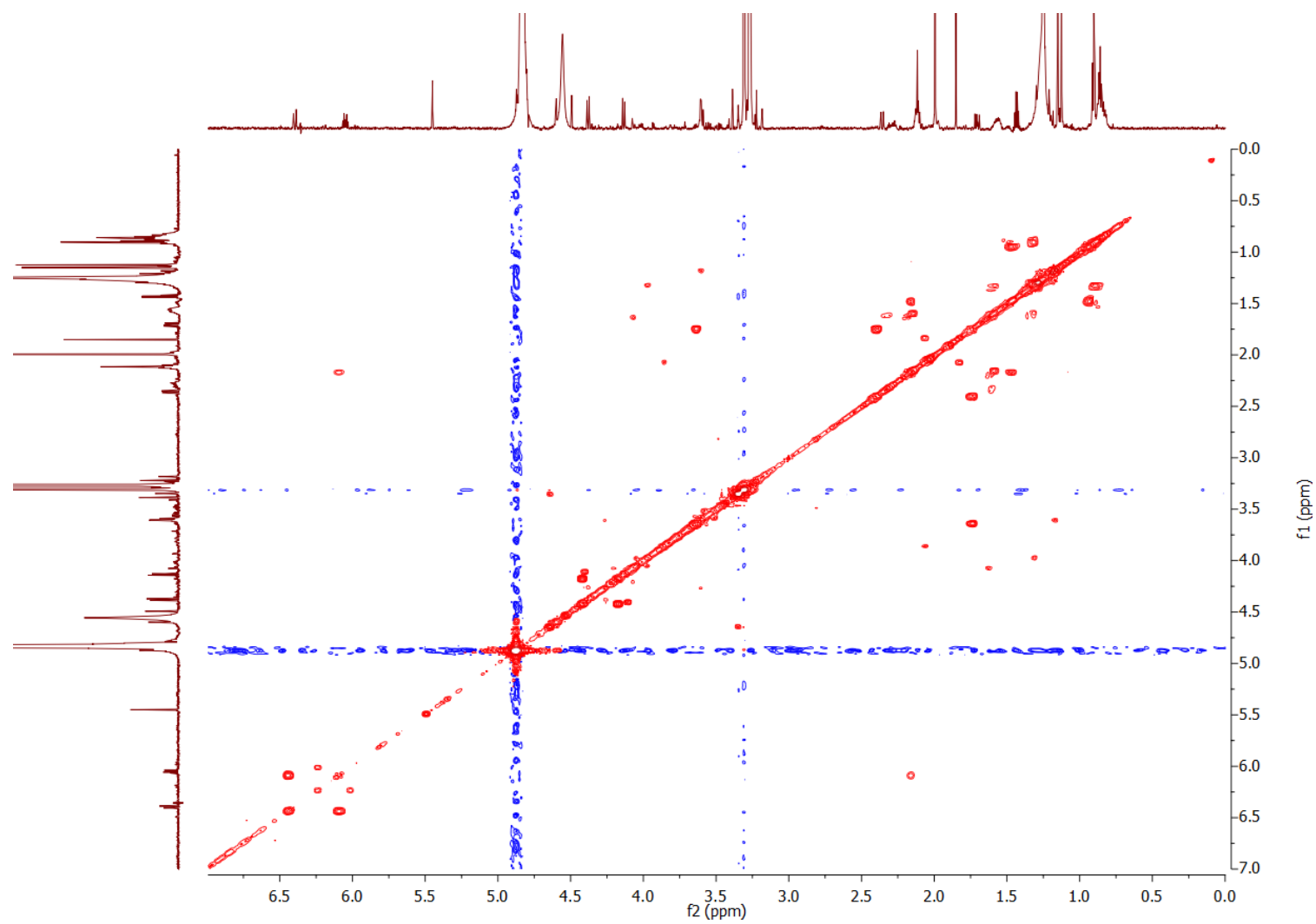


Figure S18. ^1H - ^1H COSY spectrum of compound 3.

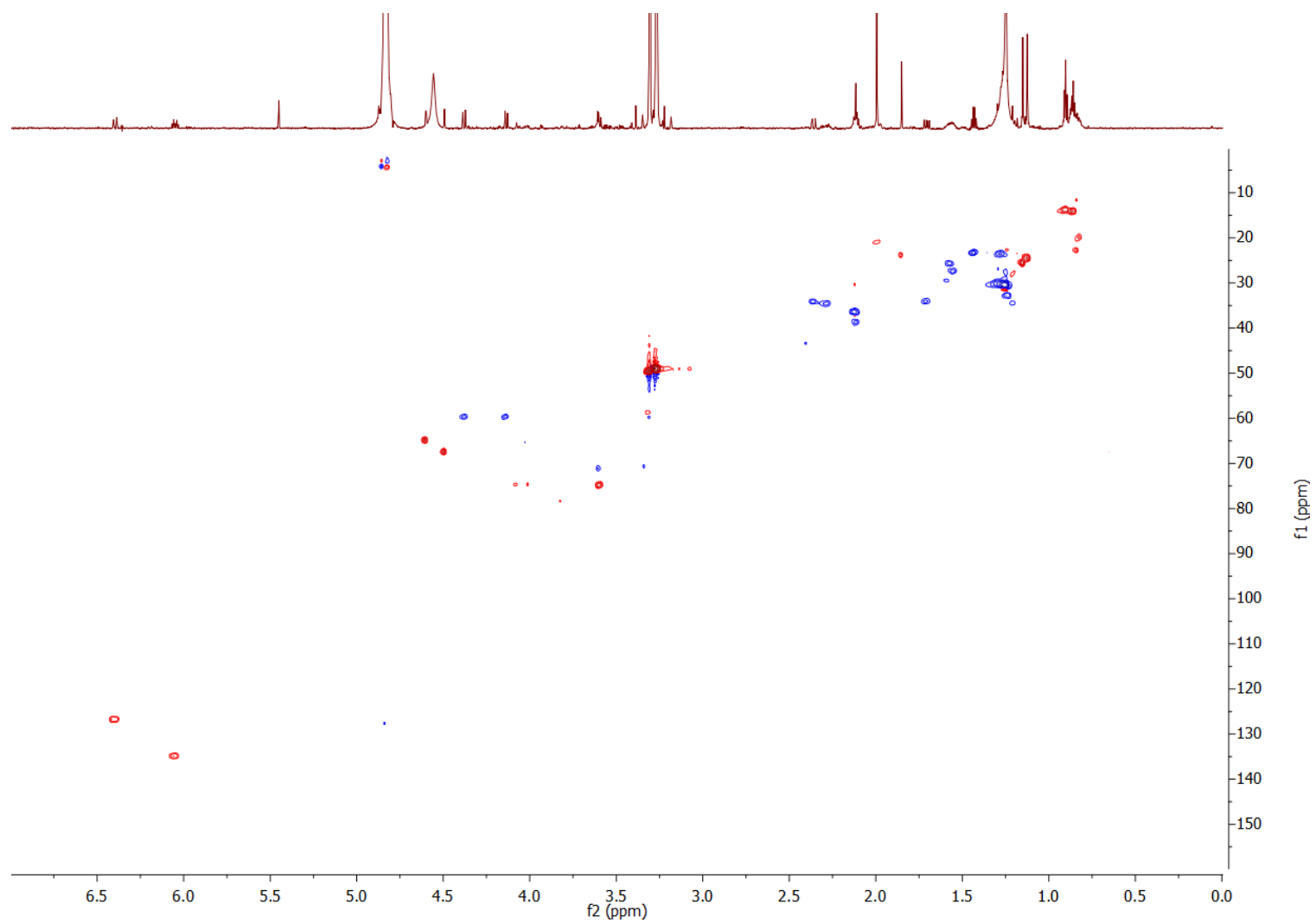


Figure S19. ^1H - ^{13}C HSQC spectrum of compound 3.

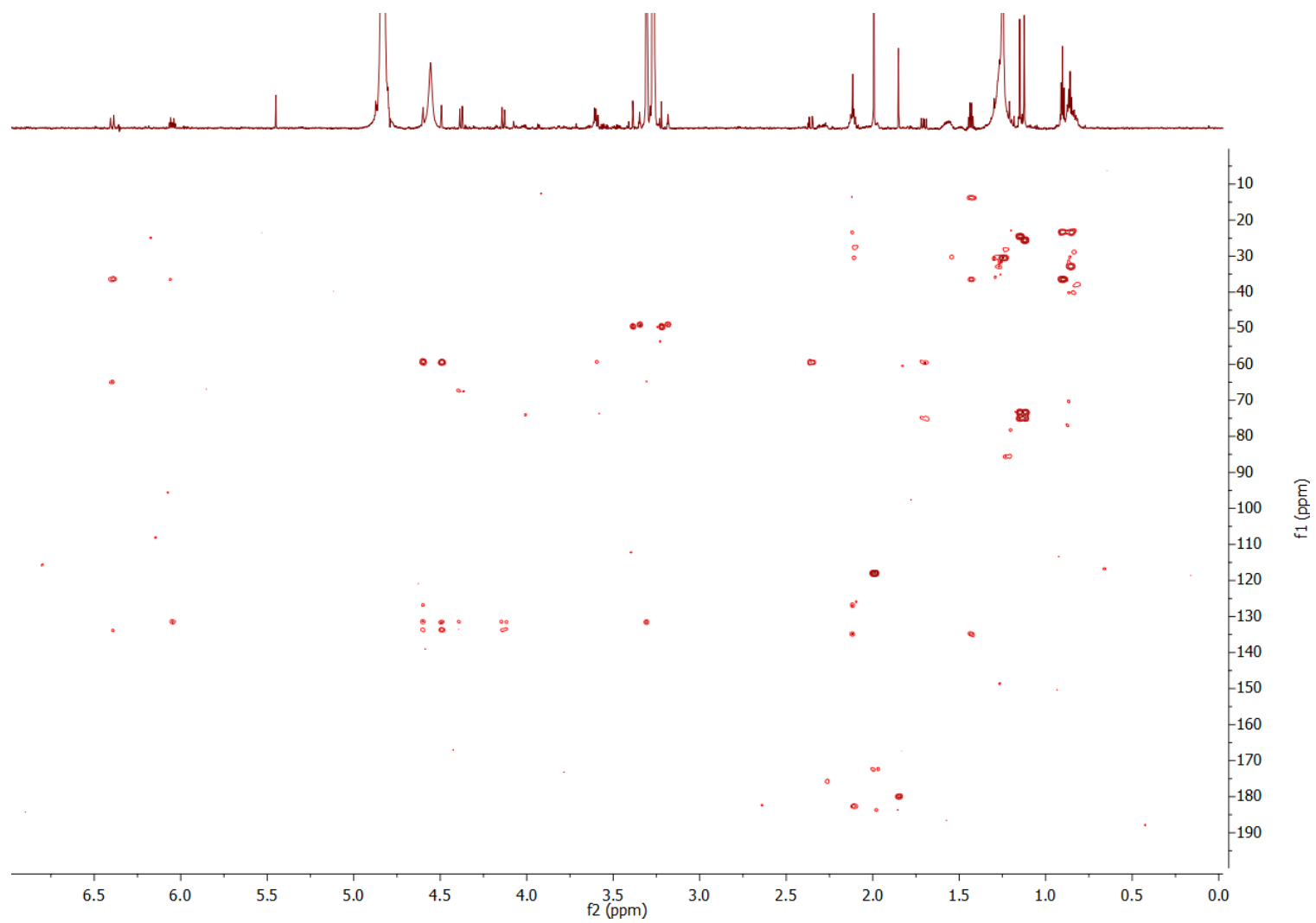


Figure S20. ^1H - ^{13}C HMBC spectrum of compound 3.

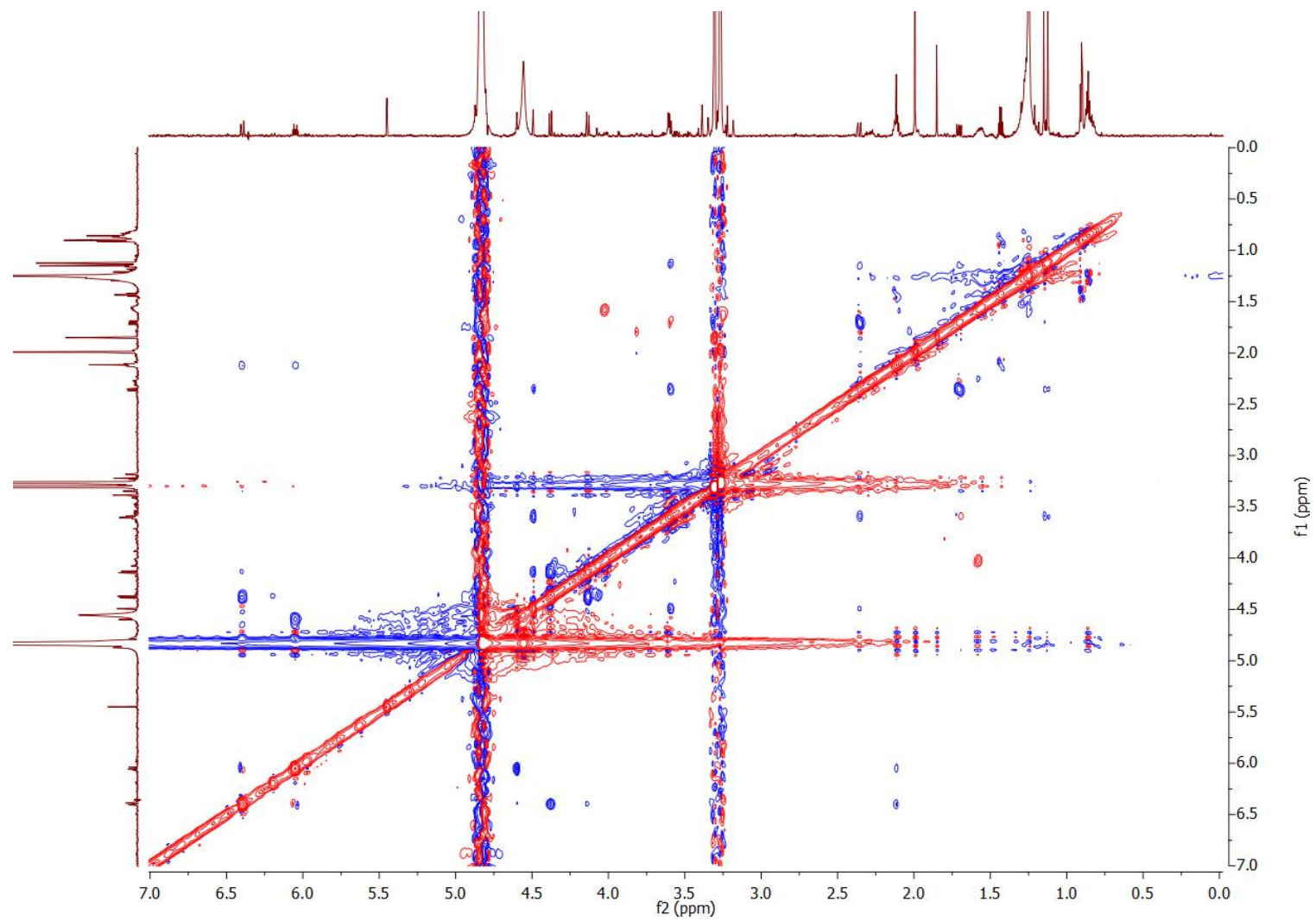
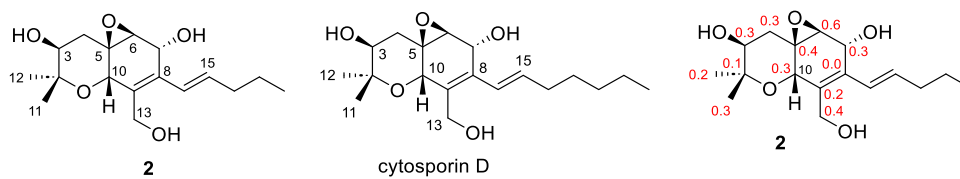


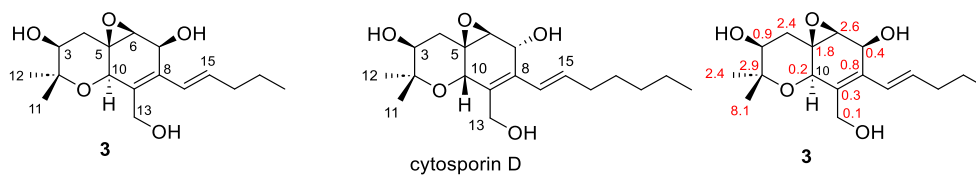
Figure S21. ^1H - ^1H ROESY spectrum of compound 3.

Table S6. Comparison of NMR data of compound **2** and cytosporin D¹ in MeOH-d₄.



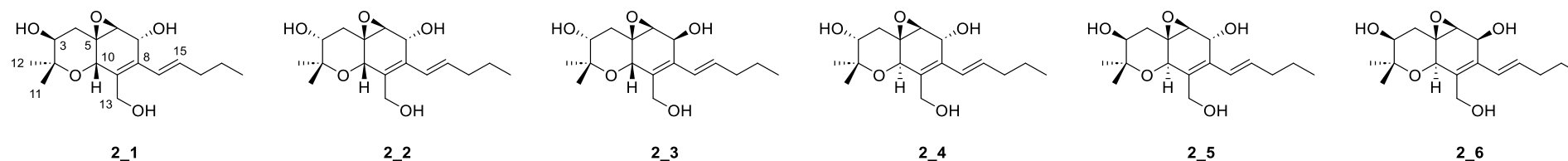
N°	compound 2		cystoparin D ¹		$ \Delta\delta _{(\text{compound } 2\text{-cystoparin D})}$	
	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H
2	77.6		77.7		0.1	
3	73.7	3.63	74.0	3.68	0.3	0.05
4	36.2	1.63	36.5	1.70	0.3	0.07
		2.23		2.32		0.09
5	57.0		57.4		0.4	
6	61.5	3.22	62.1	3.29	0.6	0.07
7	64.9	4.61	65.2	4.65	0.3	0.04
8	130.7		130.7		0.0	
9	133.3		133.5		0.2	
10	67.3	4.49	67.6	4.53	0.3	0.04
11	16.1	1.31	16.4	1.30	0.3	0.01
12	27.7	1.27	27.9	1.25	0.2	0.02
		4.03		4.08		0.05
13	59.3	4.38	59.7	4.31	0.4	0.07
			Average		0.24	0.04
			s		0.15	0.05
			R²		0.999993	0.999336

Table S8. Comparison of NMR data of compound **3** and cytosporin D¹ in MeOH-*d*₄.



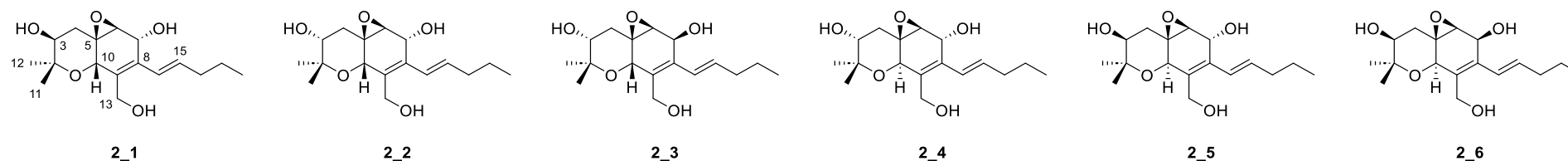
N°	compound 3		cystosporin D ¹		$\Delta\delta_{(\text{compound } 3\text{-cystosporin D})}$	
	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C	δ_H
2	74.8		77.7		2.9	
3	73.1	3.59	74.0	3.68	0.9	0.09
4	34.1	1.70	36.5	1.70	2.4	0.00
		2.36		2.32		0.04
5	59.2		57.4		1.8	
6	59.5	3.29	62.1	3.29	2.6	0.00
7	64.8	4.60	65.2	4.65	0.4	0.05
8	131.5		130.7		0.8	
9	133.8		133.5		0.3	
10	67.4	4.49	67.6	4.53	0.2	0.04
11	24.5	1.15	16.4	1.30	8.1	0.15
12	25.5	1.12	27.9	1.25	2.4	0.13
13	59.6	4.14	59.7	4.08	0.1	0.06
		4.38		4.31		0.07
			Average		1.64	0.05
			s		2.85	0.07
			R²		0.996515	0.998805

Table S10. Comparison of ^1H NMR data of compound **2** and calculated ^1H NMR data of 6 possible isomers of **2** in $\text{MeOH-}d_4$.



N°	Exp	2_1				2_2				2_3				2_4				2_5				2_6			
		unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ
3	3,63	3,85	0,22	3,68	0,05	3,99	0,36	3,76	0,13	3,96	0,33	3,82	0,19	3,96	0,33	3,74	0,11	3,81	0,18	3,68	0,05	3,79	0,16	3,71	0,08
4	1,63	1,56	0,07	1,58	0,05	1,32	0,31	1,31	0,32	1,32	0,31	1,29	0,34	1,56	0,07	1,53	0,10	1,57	0,06	1,53	0,10	1,53	0,10	1,49	0,14
	2,23	2,25	0,02	2,22	0,01	2,60	0,37	2,49	0,26	2,62	0,39	2,53	0,30	2,34	0,11	2,24	0,01	2,65	0,42	2,56	0,33	2,62	0,39	2,57	0,34
6	3,22	3,20	0,02	3,09	0,13	3,23	0,01	3,07	0,15	3,40	0,18	3,28	0,06	3,15	0,07	2,99	0,23	3,03	0,19	2,93	0,29	3,23	0,01	3,16	0,06
7	4,61	4,97	0,36	4,71	0,10	5,05	0,44	4,73	0,12	4,69	0,08	4,51	0,10	4,98	0,37	4,68	0,07	4,73	0,12	4,58	0,03	4,46	0,15	4,37	0,24
10	4,49	4,55	0,06	4,32	0,17	4,56	0,07	4,29	0,20	4,67	0,18	4,48	0,01	4,89	0,40	4,60	0,11	4,85	0,36	4,69	0,20	4,62	0,13	4,52	0,03
11	1,31	1,30	0,01	1,35	0,04	1,35	0,04	1,33	0,02	1,34	0,03	1,32	0,01	1,28	0,03	1,26	0,05	1,26	0,05	1,22	0,09	1,24	0,07	1,21	0,10
12	1,27	1,14	0,13	1,20	0,07	1,28	0,01	1,28	0,01	1,24	0,03	1,22	0,05	1,31	0,04	1,29	0,02	1,32	0,05	1,29	0,02	1,27	0,00	1,24	0,03
13	4,03	4,23	0,20	4,03	0,00	4,26	0,23	4,01	0,02	4,13	0,10	3,98	0,05	4,51	0,48	4,25	0,22	4,31	0,28	4,17	0,14	4,34	0,31	4,25	0,22
	4,38	4,63	0,25	4,39	0,01	4,61	0,23	4,33	0,05	4,61	0,23	4,43	0,05	4,58	0,20	4,31	0,07	4,39	0,01	4,24	0,14	4,35	0,03	4,26	0,12
14	6,11	6,89	0,78	6,47	0,36	6,93	0,82	6,46	0,35	6,41	0,30	6,15	0,04	6,77	0,66	6,33	0,22	6,47	0,36	6,26	0,15	6,45	0,34	6,32	0,21
15	6,44	6,56	0,12	6,17	0,27	6,62	0,18	6,18	0,26	6,59	0,15	6,32	0,12	6,50	0,06	6,09	0,35	6,44	0,00	6,23	0,21	6,41	0,03	6,28	0,16
16	2,16	2,20	0,04	2,17	0,01	2,26	0,10	2,17	0,01	2,27	0,11	2,20	0,04	2,25	0,09	2,16	0,00	2,21	0,05	2,14	0,02	2,20	0,04	2,15	0,01
17	1,47	1,43	0,04	1,47	0,00	1,50	0,03	1,48	0,01	1,50	0,03	1,46	0,01	1,50	0,03	1,47	0,00	1,47	0,00	1,43	0,04	1,48	0,01	1,44	0,03
18	0,94	1,00	0,06	1,07	0,13	1,02	0,08	1,03	0,09	0,94	0,00	0,93	0,01	0,98	0,04	0,99	0,05	0,98	0,04	0,95	0,01	0,99	0,05	0,96	0,02
R²		0,99676		0,99676		0,99485		0,99485		0,99687		0,99687		0,99638		0,99638		0,99597		0,99597		0,99617		0,99617	
MAE			0,16		0,09		0,22		0,13		0,17		0,09		0,20		0,11		0,14		0,12		0,12		0,12

Table S11. Comparison of ^{13}C NMR data of compound **2** and calculated ^{13}C NMR data of 6 possible isomers of **1** in MeOH- d_4 .

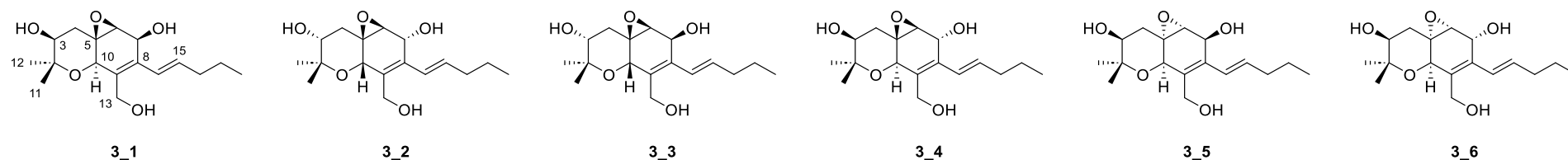


N°	Exp	2_1				2_2				2_3				2_4				2_5				2_6			
		unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ
2	77,6	80,8	3,2	78,7	1,1	79,8	2,2	77,3	0,3	79,4	1,8	76,2	1,4	81,9	4,3	80,2	2,6	81,1	3,5	78,7	1,1	80,6	3,0	77,9	0,3
3	73,7	77,5	3,8	75,3	1,6	76,5	2,8	73,9	0,2	76,3	2,6	73,0	0,7	76,3	2,6	74,5	0,8	75,3	1,6	72,8	0,9	75,5	1,8	72,8	0,9
4	36,2	37,3	1,1	34,4	1,8	39,4	3,2	35,8	0,4	39,5	3,3	35,8	0,4	37,7	1,5	35,0	1,2	36,3	0,1	33,2	3,0	36,7	0,5	33,6	2,6
5	57	60,1	3,1	57,6	0,6	59,0	2,0	55,8	1,2	61,9	4,9	58,5	1,5	63,0	6,0	60,9	3,9	60,2	3,2	57,5	0,5	61,2	4,2	58,3	1,3
6	61,5	65,0	3,5	62,6	1,1	65,1	3,6	62,1	0,6	66,6	5,1	63,2	1,7	61,8	0,3	59,7	1,8	59,2	2,3	56,5	5,0	61,2	0,3	58,4	3,1
7	64,9	68,0	3,1	65,6	0,7	68,1	3,2	65,2	0,3	71,1	6,2	67,8	2,9	68,0	3,1	66,0	1,1	71,4	6,5	68,9	4,0	72,1	7,2	69,3	4,4
8	130,7	135,4	4,7	134,2	3,5	135,8	5,1	134,9	4,2	138,7	8,0	136,2	5,5	132,0	1,3	131,4	0,7	135,6	4,9	134,0	3,3	139,3	8,6	137,2	6,5
9	133,3	132,4	0,9	131,2	2,1	132,5	0,8	131,5	1,8	132,9	0,4	130,3	3,0	135,4	2,1	134,9	1,6	134,2	0,9	132,5	0,8	133,1	0,2	130,9	2,4
10	67,3	71,1	3,8	68,8	1,5	73,7	6,4	71,0	3,7	71,6	4,3	68,3	1,0	71,8	4,5	69,9	2,6	73,6	6,3	71,1	3,8	72,4	5,1	69,6	2,3
11	16,1	16,3	0,2	13,1	3,0	22,9	6,8	18,7	2,6	22,8	6,7	18,9	2,8	28,3	12,2	25,5	9,4	25,7	9,6	22,5	6,4	25,7	9,6	22,5	6,4
12	27,7	28,1	0,4	25,0	2,7	26,6	1,1	22,6	5,1	26,5	1,2	22,6	5,1	16,1	11,6	13,0	14,7	22,2	5,5	19,0	8,7	22,0	5,7	18,7	9,0
13	59,3	62,0	2,7	59,5	0,2	64,6	5,3	61,7	2,4	64,4	5,1	61,0	1,7	60,8	1,5	58,6	0,7	63,1	3,8	60,4	1,1	62,1	2,8	59,3	0,0
14	126,7	122,9	3,8	121,5	5,2	124,5	2,2	123,3	3,4	122,8	3,9	120,1	6,6	123,1	3,6	122,3	4,4	124,2	2,5	122,4	4,3	123,9	2,8	121,6	5,1
15	135,2	136,9	1,7	135,8	0,6	134,9	0,3	134,0	1,2	139,5	4,3	137,0	1,8	133,8	1,4	133,3	1,9	136,8	1,6	135,2	0,0	137,4	2,2	135,3	0,1
16	36,4	41,5	5,1	38,6	2,2	40,8	4,4	37,2	0,8	40,4	4,0	36,7	0,3	40,5	4,1	37,9	1,5	40,7	4,3	37,8	1,4	40,8	4,4	37,7	1,3
17	23,3	28,8	5,5	25,8	2,5	28,6	5,3	24,6	1,3	27,4	4,1	23,5	0,2	28,4	5,1	25,5	2,2	28,3	5,0	25,2	1,9	28,3	5,0	25,1	1,8
18	13,7	16,2	2,5	12,9	0,8	15,4	1,7	11,0	2,7	15,4	1,7	11,4	2,3	15,1	1,4	11,9	1,8	16,0	2,3	12,7	1,0	15,9	2,2	12,6	1,1
	R²	0,99850		0,99850		0,99823		0,99823		0,99740		0,99740		0,99325		0,99325		0,99604		0,99604		0,99561		0,99561	
	MAE	2,90		1,84		3,32		1,90		3,98		2,28		3,91		3,11		3,76		2,77		3,86		2,86	

Functional	Solvent?		Basis Set		Type of Data	
B3LYP	PCM		6-31+G(d,p)		Unscaled Shifts	
	Isomer 1	Isomer 2	Isomer 3	Isomer 4	Isomer 5	Isomer 6
sDP4+ (H data)	34,28%	0,09%	58,80%	5,10%	0,71%	1,02%
sDP4+ (C data)	78,33%	21,48%	0,19%	0,00%	0,00%	0,00%
sDP4+ (all data)	99,51%	0,08%	0,41%	0,00%	0,00%	0,00%
uDP4+ (H data)	4,81%	0,01%	5,09%	0,02%	5,22%	84,84%
uDP4+ (C data)	53,25%	46,24%	0,51%	0,00%	0,00%	0,00%
uDP4+ (all data)	98,82%	0,17%	1,01%	0,00%	0,00%	0,00%
DP4+ (H data)	29,71%	0,00%	53,95%	0,02%	0,66%	15,66%
DP4+ (C data)	80,76%	19,24%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
DP4+ (all data)	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%

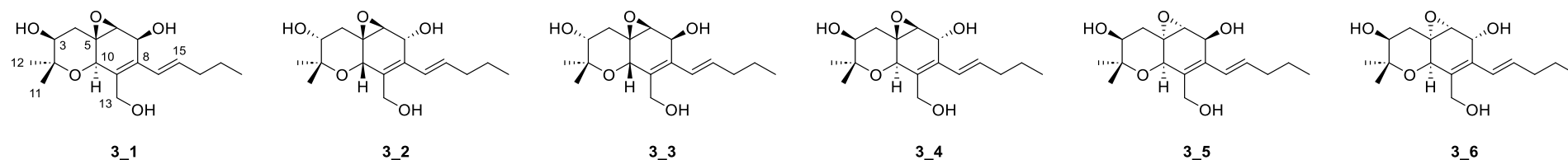
Figure S22. DP4+ probability analysis for the determination of the absolute configuration of 2.

Table S12. Comparison of ^1H NMR data of compound **3** and calculated ^1H NMR data of 6 possible isomers of **3** in $\text{MeOH-}d_4$.



N°	Exp	3_1				3_2				3_3				3_4				3_5				3_6			
		unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ
3	3,59	3,79	0,20	3,71	0,12	3,99	0,40	3,75	0,16	3,96	0,37	3,81	0,22	3,81	0,22	3,68	0,09	3,99	0,40	3,78	0,19	3,97	0,38	3,77	0,18
4	1,7	1,53	0,17	1,47	0,23	1,32	0,38	1,29	0,41	1,32	0,38	1,26	0,44	1,57	0,13	1,50	0,20	1,32	0,38	1,29	0,41	1,30	0,40	1,27	0,43
	2,36	2,62	0,26	2,55	0,19	2,60	0,24	2,47	0,11	2,62	0,26	2,52	0,16	2,65	0,29	2,55	0,19	2,64	0,28	2,52	0,16	2,62	0,26	2,51	0,15
6	3,29	3,23	0,06	3,15	0,14	3,23	0,06	3,05	0,24	3,40	0,11	3,27	0,02	3,03	0,26	2,92	0,37	3,34	0,05	3,17	0,12	3,42	0,13	3,25	0,04
7	4,6	4,46	0,14	4,36	0,24	5,05	0,45	4,73	0,13	4,69	0,09	4,51	0,09	4,73	0,13	4,58	0,02	4,70	0,10	4,44	0,16	4,65	0,05	4,41	0,19
10	4,49	4,62	0,13	4,52	0,03	4,56	0,07	4,28	0,21	4,67	0,18	4,49	0,00	4,85	0,36	4,69	0,20	4,73	0,24	4,47	0,02	4,54	0,05	4,31	0,18
11	1,15	1,24	0,09	1,18	0,03	1,35	0,20	1,31	0,16	1,34	0,19	1,29	0,14	1,26	0,11	1,20	0,05	1,23	0,08	1,21	0,06	1,24	0,09	1,21	0,06
12	1,12	1,27	0,15	1,22	0,10	1,28	0,16	1,25	0,13	1,24	0,12	1,19	0,07	1,32	0,20	1,26	0,14	1,34	0,22	1,31	0,19	1,35	0,23	1,31	0,19
	4,14	4,34	0,20	4,24	0,10	4,26	0,12	4,00	0,14	4,13	0,01	3,97	0,17	4,31	0,17	4,16	0,02	4,25	0,11	4,02	0,12	4,22	0,08	4,01	0,13
	4,38	4,35	0,03	4,26	0,12	4,61	0,23	4,33	0,05	4,61	0,23	4,43	0,05	4,39	0,01	4,24	0,14	4,60	0,22	4,35	0,03	4,52	0,14	4,29	0,09
14	6,4	6,45	0,05	6,32	0,08	6,93	0,53	6,47	0,07	6,41	0,01	6,17	0,23	6,47	0,07	6,27	0,13	6,85	0,45	6,44	0,04	6,68	0,28	6,32	0,08
15	6,05	6,41	0,36	6,28	0,23	6,62	0,57	6,19	0,14	6,59	0,54	6,34	0,29	6,44	0,39	6,24	0,19	6,60	0,55	6,21	0,16	6,84	0,79	6,46	0,41
16	2,13	2,20	0,07	2,13	0,00	2,26	0,13	2,16	0,03	2,27	0,14	2,18	0,05	2,21	0,08	2,12	0,01	2,21	0,08	2,12	0,01	2,29	0,16	2,19	0,06
17	1,44	1,48	0,04	1,42	0,02	1,50	0,06	1,46	0,02	1,50	0,06	1,44	0,00	1,47	0,03	1,41	0,03	1,47	0,03	1,43	0,01	1,56	0,12	1,51	0,07
18	0,91	0,99	0,08	0,93	0,02	1,02	0,11	1,01	0,10	0,94	0,03	0,90	0,01	0,98	0,07	0,93	0,02	1,01	0,10	1,00	0,09	0,95	0,04	0,93	0,02
	R²	0,99697		0,99697		0,99538		0,99538		0,99488		0,99488		0,99608		0,99608		0,99609		0,99609		0,99385		0,99385	
	MAE		0,13		0,11		0,25		0,14		0,18		0,13		0,17		0,12		0,22		0,12		0,21		0,15

Table S13. Comparison of ^{13}C NMR data of compound **3** and calculated ^{13}C NMR data of 6 possible isomers of **3** in MeOH-*d*₄.



N°	Exp	3_1				3_2				3_3				3_4				3_5				3_6			
		unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ
2	74,8	80,6	5,8	77,9	3,1	79,8	5,0	77,4	2,6	79,4	4,6	76,2	1,4	81,1	6,3	78,7	3,9	80,1	5,3	77,6	2,8	79,3	4,5	76,0	1,2
3	73,1	75,5	2,4	72,8	0,3	76,5	3,4	74,0	0,9	76,3	3,2	73,1	0,0	75,3	2,2	72,9	0,2	76,7	3,6	74,2	1,1	76,3	3,2	72,9	0,2
4	34,1	36,7	2,6	34,0	0,1	39,4	5,3	36,1	2,0	39,5	5,4	36,2	2,1	36,3	2,2	33,6	0,5	39,3	5,2	36,1	2,0	39,7	5,6	36,2	2,1
5	59,2	61,2	2,0	58,5	0,7	59,0	0,2	56,0	3,2	61,9	2,7	58,7	0,5	60,2	1,0	57,7	1,5	58,4	0,8	55,6	3,6	61,8	2,6	58,4	0,8
6	59,5	61,2	1,7	58,6	0,9	65,1	5,6	62,3	2,8	66,6	7,1	63,4	3,9	59,2	0,3	56,7	2,8	64,2	4,7	61,5	2,0	66,5	7,0	63,1	3,6
7	64,8	72,1	7,3	69,4	4,6	68,1	3,3	65,4	0,6	71,1	6,3	67,9	3,1	71,4	6,6	69,0	4,2	69,2	4,4	66,5	1,7	71,3	6,5	67,9	3,1
8	131,5	139,3	7,8	136,7	5,2	135,8	4,3	134,5	3,0	138,7	7,2	135,8	4,3	135,6	4,1	133,6	2,1	137,2	5,7	135,7	4,2	140,7	9,2	137,4	5,9
9	133,8	133,1	0,7	130,4	3,4	132,5	1,3	131,2	2,6	132,9	0,9	130,0	3,8	134,2	0,4	132,1	1,7	131,9	1,9	130,3	3,5	131,3	2,5	128,0	5,8
10	67,4	72,4	5,0	69,7	2,3	73,7	6,3	71,1	3,7	71,6	4,2	68,4	1,0	73,6	6,2	71,2	3,8	71,9	4,5	69,3	1,9	74,2	6,8	70,8	3,4
11	24,5	25,7	1,2	23,1	1,4	22,9	1,6	19,2	5,3	22,8	1,7	19,4	5,1	25,7	1,2	19,5	5,0	26,5	2,0	23,2	1,3	26,7	2,2	23,2	1,3
12	25,5	22,0	3,5	19,3	6,2	26,6	1,1	23,0	2,5	26,5	1,0	23,1	2,4	22,2	3,3	23,0	2,5	22,9	2,6	19,5	6,0	22,9	2,6	19,4	6,1
13	59,6	62,1	2,5	59,5	0,1	64,6	5,0	61,8	2,2	64,4	4,8	61,1	1,5	63,1	3,5	60,6	1,0	62,0	2,4	59,2	0,4	65,9	6,3	62,5	2,9
14	126,7	123,9	2,8	121,2	5,5	124,5	2,2	123,0	3,7	122,8	3,9	119,9	6,8	124,2	2,5	122,1	4,6	123,2	3,5	121,5	5,2	123,8	2,9	120,5	6,2
15	134,8	137,4	2,6	134,7	0,1	134,9	0,1	133,6	1,2	139,5	4,7	136,6	1,8	136,8	2,0	134,8	0,0	137,4	2,6	135,9	1,1	138,6	3,8	135,4	0,6
16	36,4	40,8	4,4	38,1	1,7	40,8	4,4	37,5	1,1	40,4	4,0	37,1	0,7	40,7	4,3	38,1	1,7	41,6	5,2	38,5	2,1	39,5	3,1	36,1	0,3
17	23,3	28,3	5,0	25,6	2,3	28,6	5,3	25,0	1,7	27,4	4,1	24,0	0,7	28,3	5,0	25,6	2,3	28,7	5,4	25,3	2,0	27,2	3,9	23,8	0,5
18	13,8	15,9	2,1	13,2	0,6	15,4	1,6	11,5	2,3	15,4	1,6	12,0	1,8	16,0	2,2	13,2	0,6	16,2	2,4	12,7	1,1	14,6	0,8	11,1	2,7
R²		0,99718		0,99718		0,99775		0,99775		0,99719		0,99719		0,99757		0,99770		0,99740		0,99740		0,99631		0,99631	
MAE			3,50		2,26		3,31		2,44		3,96		2,41		3,13		2,25		3,65		2,48		4,33		2,74

Functional	Solvent?		Basis Set		Type of Data	
B3LYP	PCM		6-31+G(d,p)		Unscaled Shifts	
	Isomer 1	Isomer 2	Isomer 3	Isomer 4	Isomer 5	Isomer 6
sDP4+ (H data)	59,77%	1,03%	3,47%	13,40%	22,16%	0,16%
sDP4+ (C data)	19,44%	17,63%	6,92%	49,63%	6,32%	0,07%
sDP4+ (all data)	57,83%	0,91%	1,20%	33,09%	6,97%	0,00%
uDP4+ (H data)	97,77%	0,00%	0,11%	1,93%	0,05%	0,14%
uDP4+ (C data)	0,20%	88,19%	2,27%	0,13%	9,16%	0,05%
uDP4+ (all data)	94,57%	0,75%	1,24%	1,29%	2,12%	0,03%
DP4+ (H data)	99,53%	0,00%	0,01%	0,44%	0,02%	0,00%
DP4+ (C data)	0,23%	94,87%	0,96%	0,41%	3,53%	0,00%
DP4+ (all data)	98,92%	0,01%	0,03%	0,77%	0,27%	0,00%

Figure S23. DP4+ probability analysis for the determination of the absolute configuration of 3.

Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 mDa / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

229 formula(e) evaluated with 4 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT Norm	Fit Conf %	C	H	O	Na
351.1784	351.1784	0.0	0.0	3.5	C17 H28 O6 Na	212.3	1.982	13.78	17	28	6	1
	351.1760	2.4	6.8	0.5	C15 H29 O6 Na2	213.7	3.455	3.16	15	29	6	2
	351.1808	-2.4	-6.8	6.5	C19 H27 O6	211.0	0.702	49.55	19	27	6	
	351.1749	3.5	10.0	15.5	C26 H23 O	211.4	1.093	33.51	26	23	1	

PX12

PX12 258 (2.407)

1: TOF MS ES+
1.16e+006

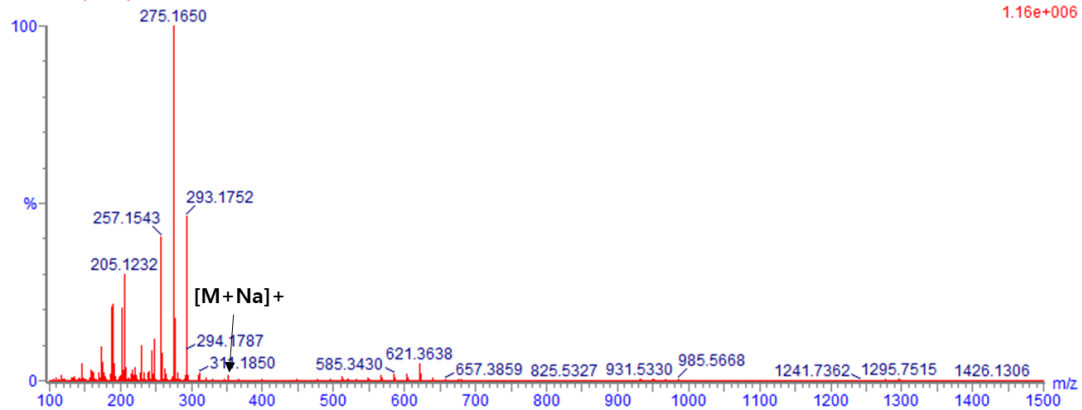


Figure S24. HR-ESIMS data of compound 4.

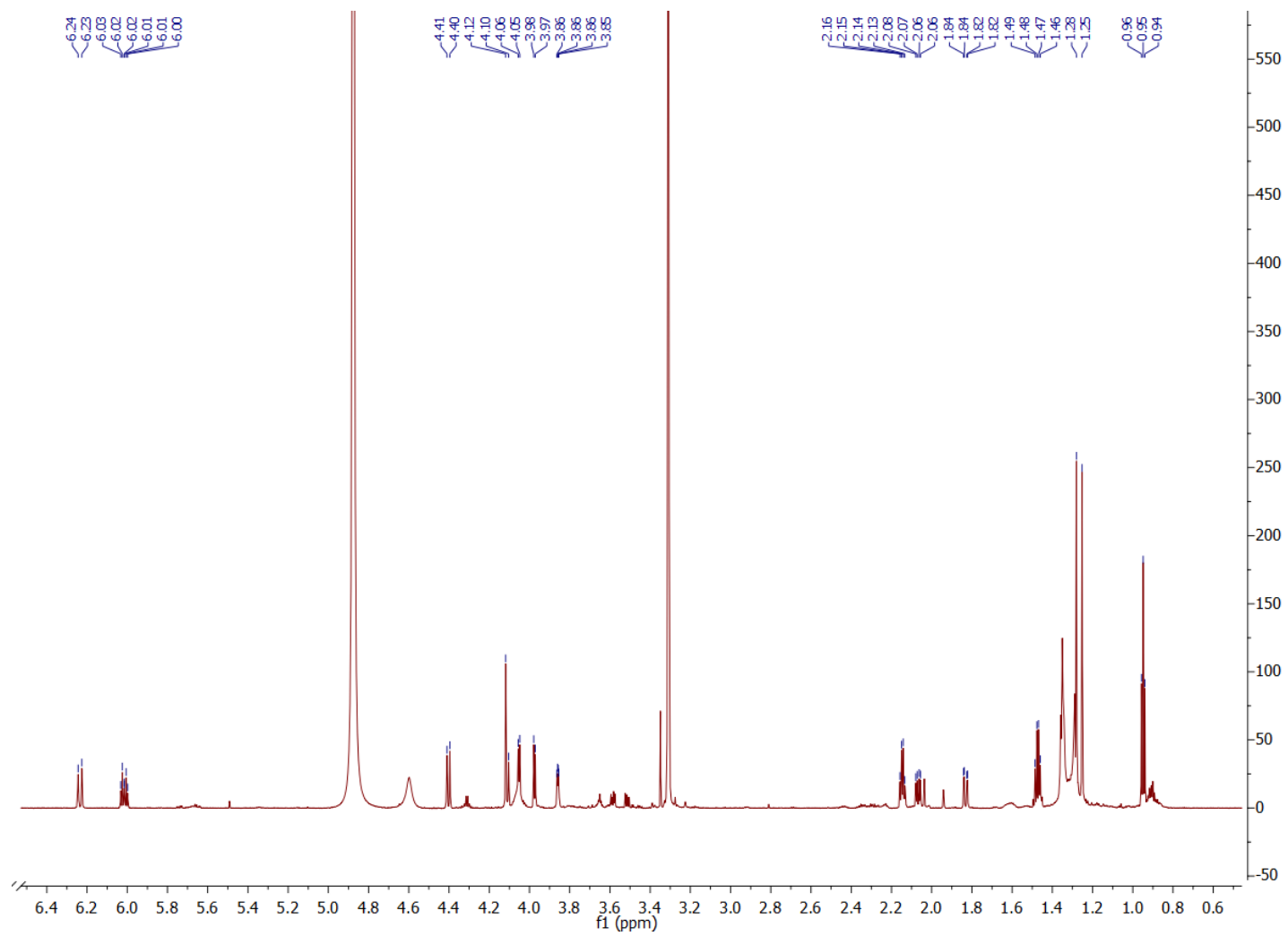


Figure S25. ¹H NMR spectrum of compound 4.

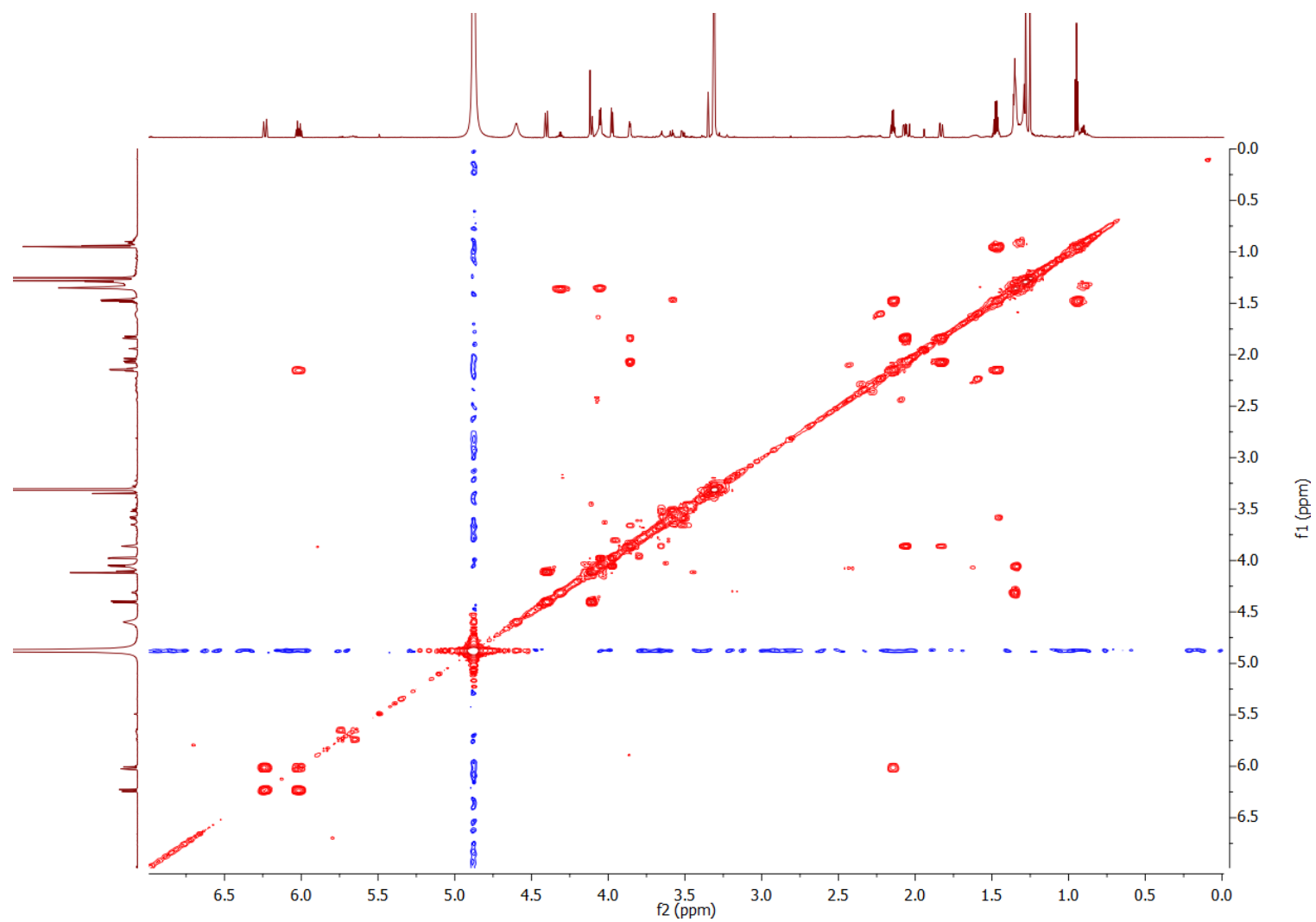


Figure S26. ^1H - ^1H COSY spectrum of compound 4.

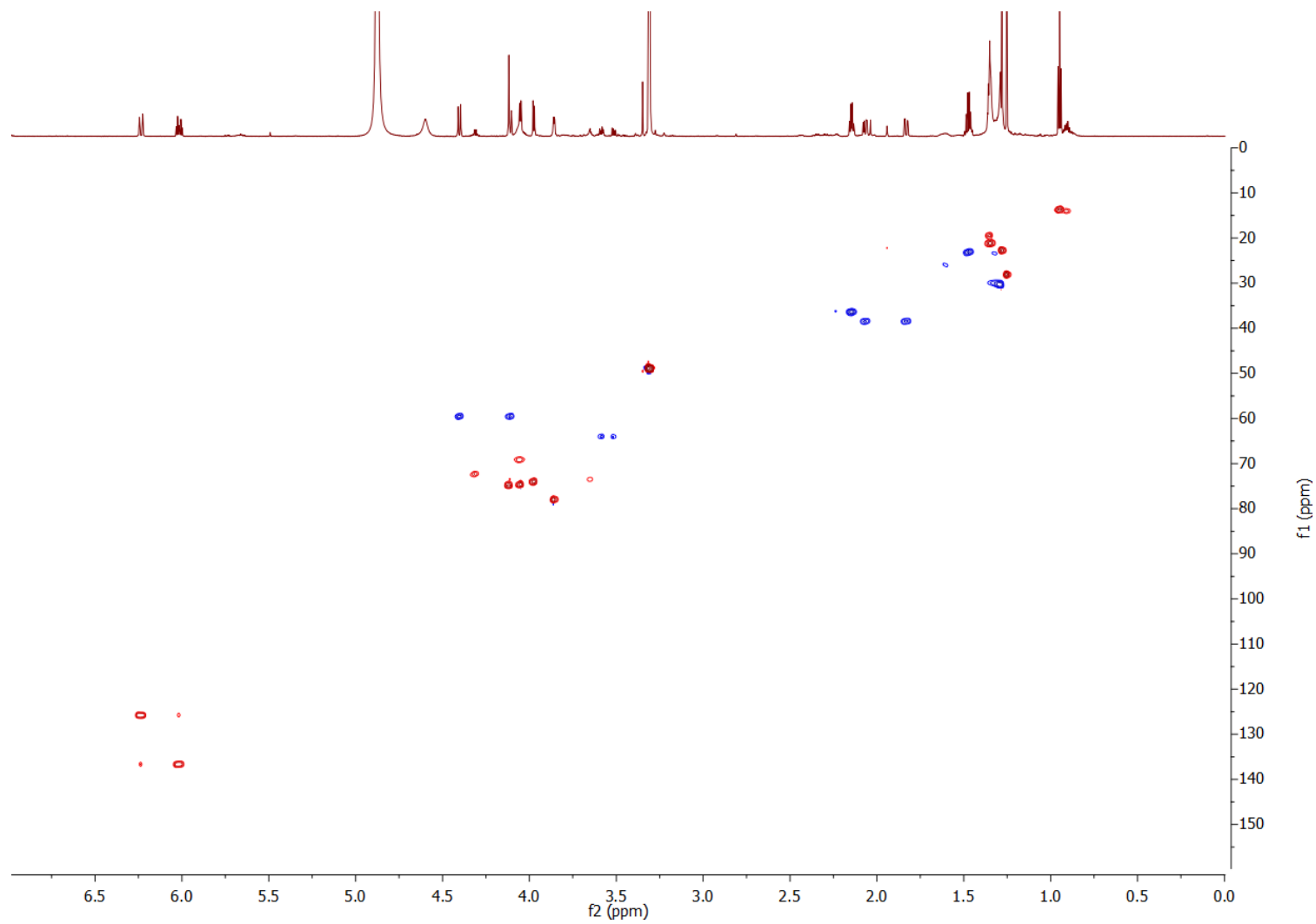


Figure S27. ^1H - ^{13}C HSQC spectrum of compound 4.

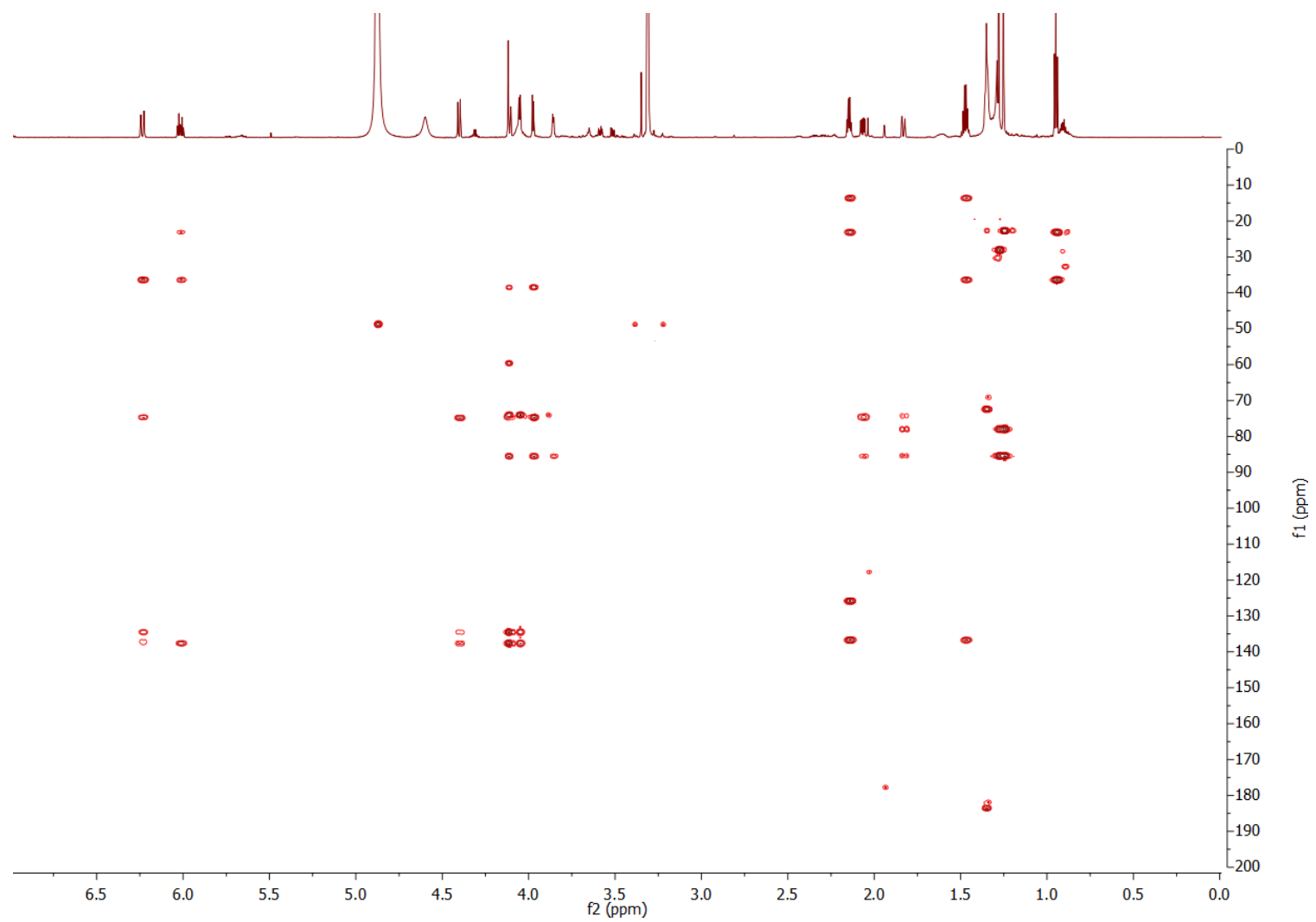


Figure S28. ¹H-¹³C HMBC spectrum of compound 4.

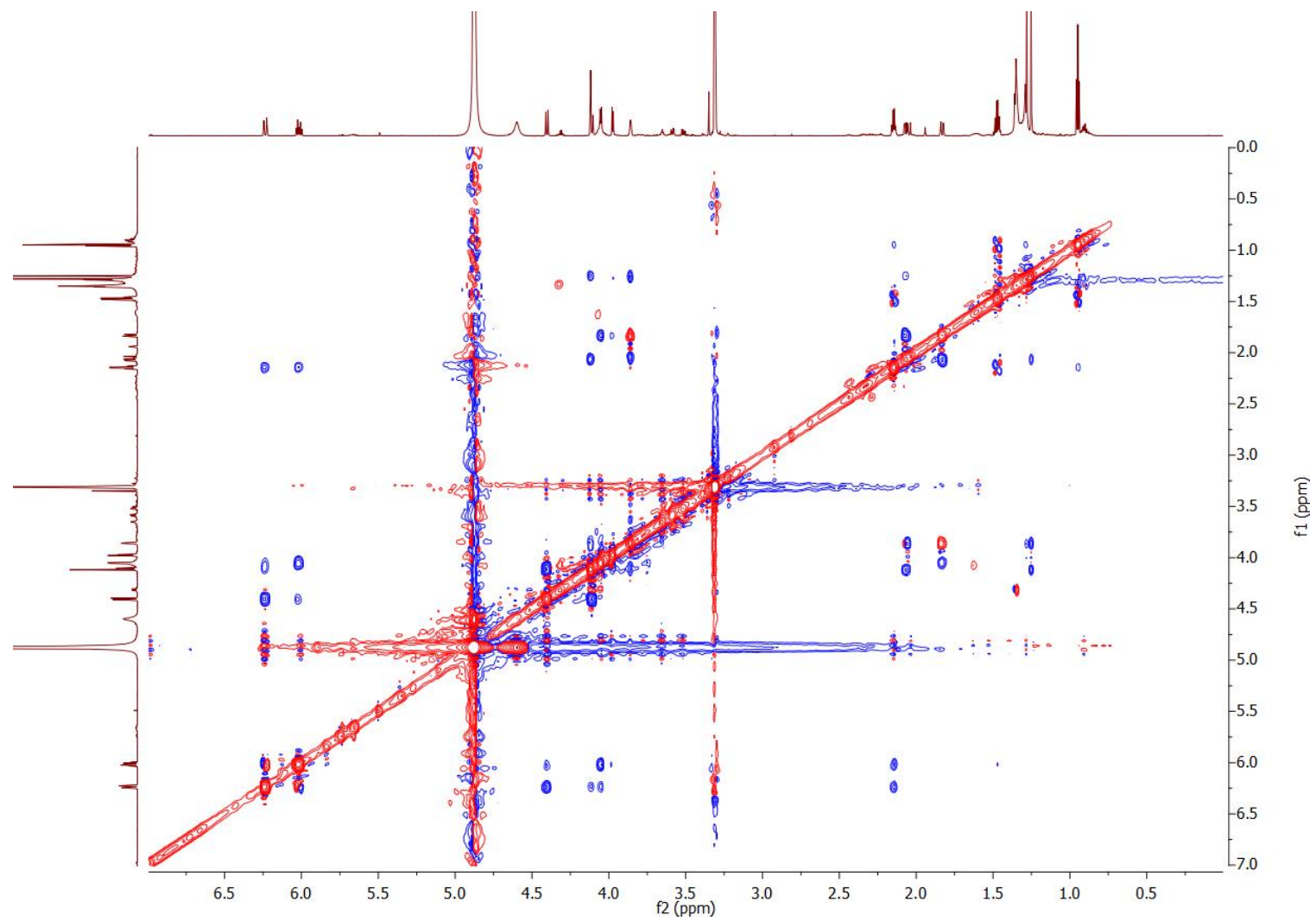
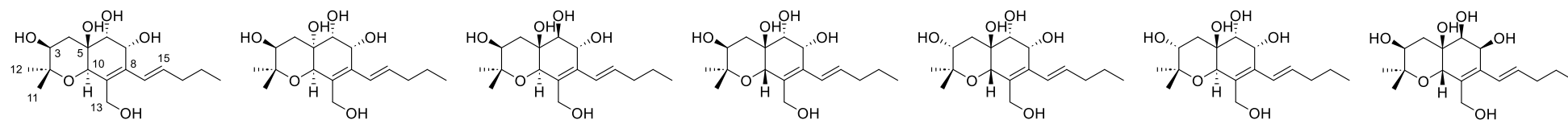


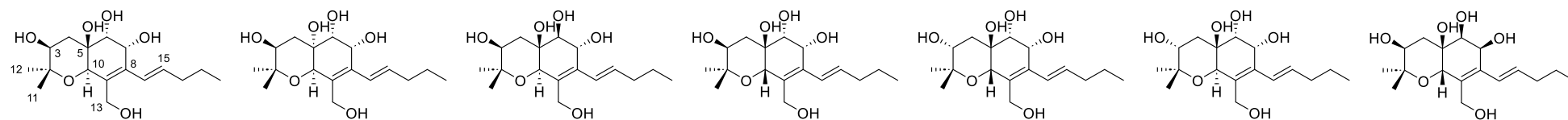
Figure S29. ^1H - ^1H ROESY spectrum of compound 4.

Table S14. Comparison of ¹H NMR data of compound **4** and calculated ¹H NMR data of 7 possible isomers of **4** in MeOH-*d*₄.



N°	Exp	4_1				4_2				4_3				4_4				4_5				4_6				4_7			
		unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ
3	3,86	3,92	0,06	3,77	0,09	4,11	0,25	3,92	0,06	3,88	0,02	3,75	0,11	4,35	0,49	4,13	0,27	3,49	0,37	3,35	0,51	3,93	0,07	3,73	0,13	3,69	0,17	3,45	0,41
4	2,07	2,35	0,28	2,28	0,21	1,68	0,39	1,75	0,32	2,32	0,25	2,26	0,19	2,03	0,04	1,93	0,14	2,32	0,25	2,20	0,13	1,74	0,33	1,69	0,38	2,10	0,03	2,04	0,03
	1,83	1,74	0,09	1,70	0,13	1,28	0,55	1,39	0,44	1,94	0,11	1,90	0,07	2,02	0,19	1,92	0,09	2,12	0,29	2,00	0,17	2,37	0,54	2,27	0,44	1,60	0,23	1,59	0,24
6	3,97	3,73	0,24	3,59	0,38	3,67	0,30	3,53	0,44	3,41	0,56	3,30	0,67	3,67	0,30	3,49	0,48	3,88	0,09	3,74	0,23	3,76	0,21	3,57	0,40	4,26	0,29	3,97	0,00
7	4,05	4,44	0,39	4,26	0,21	4,35	0,30	4,14	0,09	4,40	0,35	4,24	0,19	4,42	0,37	4,20	0,15	4,61	0,56	4,46	0,41	4,50	0,45	4,26	0,21	5,02	0,97	4,65	0,60
10	4,11	4,71	0,60	4,52	0,41	4,89	0,78	4,62	0,51	4,53	0,42	4,37	0,26	4,72	0,61	4,48	0,37	4,62	0,51	4,47	0,36	4,88	0,77	4,60	0,49	4,31	0,20	4,01	0,10
11	1,28	1,23	0,05	1,26	0,02	1,07	0,21	1,20	0,08	1,23	0,05	1,22	0,06	1,32	0,04	1,26	0,09	1,31	0,03	1,21	0,07	1,23	0,05	1,21	0,07	1,25	0,03	1,28	0,00
12	1,25	1,27	0,02	1,22	0,03	1,28	0,03	1,39	0,14	1,24	0,01	1,23	0,02	1,25	0,00	1,19	0,01	1,18	0,07	1,08	0,17	1,28	0,03	1,26	0,01	1,18	0,07	1,22	0,03
13	4,40	4,43	0,03	4,25	0,15	4,77	0,37	4,51	0,11	4,67	0,27	4,50	0,10	4,72	0,32	4,49	0,09	4,69	0,29	4,54	0,14	4,71	0,31	4,45	0,05	4,55	0,15	4,22	0,18
	4,12	4,07	0,05	3,91	0,21	4,65	0,53	4,40	0,28	4,10	0,02	3,96	0,16	4,48	0,36	4,26	0,14	4,50	0,38	4,36	0,24	4,16	0,04	3,94	0,18	4,29	0,17	3,99	0,13
14	6,23	6,55	0,32	6,26	0,03	6,61	0,38	6,16	0,07	6,29	0,06	6,05	0,18	6,41	0,18	6,09	0,14	6,18	0,05	6,00	0,23	6,34	0,11	5,96	0,27	6,70	0,47	6,14	0,09
15	6,01	6,36	0,35	6,08	0,07	6,21	0,20	5,80	0,21	6,62	0,61	6,36	0,35	6,16	0,15	5,85	0,16	6,08	0,07	5,91	0,10	6,68	0,67	6,28	0,27	6,81	0,80	6,25	0,24
16	2,15	2,21	0,06	2,15	0,00	2,23	0,08	2,24	0,09	2,22	0,07	2,17	0,02	2,21	0,06	2,10	0,05	2,29	0,14	2,17	0,02	2,20	0,05	2,11	0,04	2,36	0,21	2,27	0,12
17	1,47	1,49	0,02	1,46	0,01	1,50	0,03	1,58	0,11	1,49	0,02	1,47	0,00	1,49	0,02	1,42	0,05	1,53	0,06	1,42	0,05	1,48	0,01	1,44	0,03	1,56	0,09	1,56	0,09
18	0,95	1,03	0,08	1,02	0,07	0,99	0,04	1,13	0,18	0,97	0,02	0,97	0,02	0,98	0,03	0,94	0,01	0,93	0,02	0,83	0,12	1,01	0,06	1,00	0,05	1,05	0,10	1,10	0,15
R²		0,99399		0,99402		0,98836		0,98836		0,99056		0,99056		0,99315		0,99315		0,99009		0,99009		0,98827		0,98827		0,99123		0,99123	
MAE			0,18		0,13		0,30		0,21		0,19		0,16		0,21		0,15		0,21		0,20		0,25		0,20		0,27		0,16

Table S15. Comparison of ^{13}C NMR data of compound **4** and calculated ^{13}C NMR data of 7 possible isomers of **4** in MeOH- d_4 .



N°	Exp	4_1				4_2				4_3				4_4				4_5				4_6				4_7			
		unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ
2	85,4	79,5	5,9	79,6	5,8	80,2	5,2	79,8	5,6	79,8	5,6	79,7	5,7	80,9	4,5	81,1	4,3	80,7	4,7	81,5	3,9	79,6	5,8	80,0	5,4	79,7	5,7	80,9	4,5
3	78	77,4	0,6	77,5	0,5	73,4	4,6	72,9	5,1	76,2	1,8	76,1	1,9	74,7	3,3	74,7	3,3	74,4	3,6	74,9	3,1	77,4	0,6	77,6	0,4	74,6	3,4	75,7	2,3
4	38,5	36,4	2,1	36,1	2,4	39,4	0,9	38,4	0,1	35,6	2,9	35,2	3,3	46,8	8,3	46,1	7,6	45,0	6,5	44,9	6,4	36,6	1,9	36,4	2,1	39,7	1,2	39,9	1,4
5	85,5	76,1	9,4	76,2	9,3	78,9	6,6	78,5	7,0	75,3	10,2	75,2	10,3	72,4	13,1	72,4	13,1	70,8	14,7	71,2	14,3	76,3	9,2	76,6	8,9	77,0	8,5	78,2	7,3
6	74	78,4	4,4	78,4	4,4	79,7	5,7	79,3	5,3	79,6	5,6	79,6	5,6	80,3	6,3	80,5	6,5	74,7	0,7	75,3	1,3	78,4	4,4	78,7	4,7	70,8	3,2	71,8	2,2
7	74,6	72,7	1,9	72,7	1,9	74,4	0,2	73,9	0,7	79,1	4,5	79,0	4,4	72,8	1,8	72,8	1,8	71,9	2,7	72,4	2,2	72,3	2,3	72,6	2,0	71,9	2,7	72,9	1,7
8	134,5	142,9	8,4	143,6	9,1	138,0	3,5	138,4	3,9	140,5	6,0	141,0	6,5	142,2	7,7	144,1	9,6	137,9	3,4	140,0	5,5	142,3	7,8	143,5	9,0	138,7	4,2	141,4	6,9
9	137,6	134,8	2,8	135,4	2,2	137,3	0,3	137,7	0,1	135,1	2,5	135,5	2,1	130,0	7,6	131,5	6,1	133,8	3,8	135,9	1,7	134,0	3,6	135,0	2,6	133,9	3,7	136,5	1,1
10	74,8	73,4	1,4	73,5	1,3	76,1	1,3	75,7	0,9	76,0	1,2	76,0	1,2	72,3	2,5	72,3	2,5	71,4	3,4	71,9	2,9	72,4	2,4	72,6	2,2	78,3	3,5	79,5	4,7
11	22,7	25,4	2,7	25,0	2,3	18,9	3,8	17,6	5,1	25,4	2,7	24,8	2,1	16,8	5,9	15,2	7,5	22,6	0,1	21,9	0,8	25,5	2,8	25,1	2,4	16,5	6,2	16,1	6,6
12	28,1	22,1	6,0	21,6	6,5	30,0	1,9	28,9	0,8	21,9	6,2	21,3	6,8	28,6	0,5	27,3	0,8	26,9	1,2	26,3	1,8	22,1	6,0	21,7	6,4	29,1	1,0	29,1	1,0
13	59,6	62,5	2,9	62,4	2,8	62,7	3,1	62,0	2,4	60,9	1,3	60,7	1,1	62,3	2,7	62,0	2,4	62,0	2,4	62,3	2,7	61,0	1,4	61,1	1,5	61,2	1,6	61,9	2,3
14	125,8	126,7	0,9	127,3	1,5	123,2	2,6	123,4	2,4	124,0	1,8	124,4	1,4	124,2	1,6	125,6	0,2	120,8	5,0	122,5	3,3	125,8	0,0	126,7	0,9	123,0	2,8	125,3	0,5
15	136,7	135,3	1,4	135,9	0,8	140,8	4,1	141,2	4,5	137,8	1,1	138,3	1,6	139,9	3,2	141,7	5,0	144,9	8,2	147,2	10,5	136,1	0,6	137,2	0,5	135,2	1,5	137,8	1,1
16	36,4	40,5	4,1	40,2	3,8	40,7	4,3	39,7	3,3	40,3	3,9	39,9	3,5	40,9	4,5	40,0	3,6	40,0	3,6	39,7	3,3	40,8	4,4	40,6	4,2	39,7	3,3	39,9	3,5
17	23,1	29,0	5,9	28,6	5,5	28,2	5,1	27,1	4,0	28,0	4,9	27,5	4,4	28,6	5,5	27,3	4,2	27,1	4,0	26,5	3,4	28,7	5,6	28,3	5,2	28,3	5,2	28,2	5,1
18	13,7	15,8	2,1	15,2	1,5	15,8	2,1	14,4	0,7	15,6	1,9	15,0	1,3	16,1	2,4	14,4	0,7	15,4	1,7	14,6	0,9	16,0	2,3	15,5	1,8	14,2	0,5	13,7	0,0
R ²		0,99397		0,99397		0,99589		0,99589		0,99402		0,99402		0,99033		0,99033		0,99177		0,99177		0,99424		0,99424		0,99566		0,99566	
MAE			3,70		3,63		3,24		3,04		3,78		3,71		4,78		4,66		4,11		4,00		3,59		3,54		3,41		3,07

Functional	Solvent?		Basis Set		Type of Data		
B3LYP	PCM		6-31+G(d,p)		Unscaled Shifts		
	Isomer 1	Isomer 2	Isomer 3	Isomer 4	Isomer 5	Isomer 6	Isomer 7
sDP4+ (H data)	74,53%	0,00%	4,64%	16,45%	0,01%	0,01%	4,36%
sDP4+ (C data)	0,05%	58,61%	0,02%	0,00%	0,00%	0,14%	41,18%
sDP4+ (all data)	2,13%	0,09%	0,06%	0,00%	0,00%	0,00%	97,72%
uDP4+ (H data)	99,25%	0,00%	0,59%	0,15%	0,00%	0,01%	0,00%
uDP4+ (C data)	0,33%	84,08%	15,46%	0,00%	0,00%	0,08%	0,06%
uDP4+ (all data)	78,11%	0,02%	21,87%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
DP4+ (H data)	99,93%	0,00%	0,04%	0,03%	0,00%	0,00%	0,00%
DP4+ (C data)	0,00%	99,94%	0,01%	0,00%	0,00%	0,00%	0,05%
DP4+ (all data)	99,17%	0,00%	0,79%	0,00%	0,00%	0,00%	0,03%

Figure S30. DP4+ probability analysis for the determination of the absolute configuration of 4.

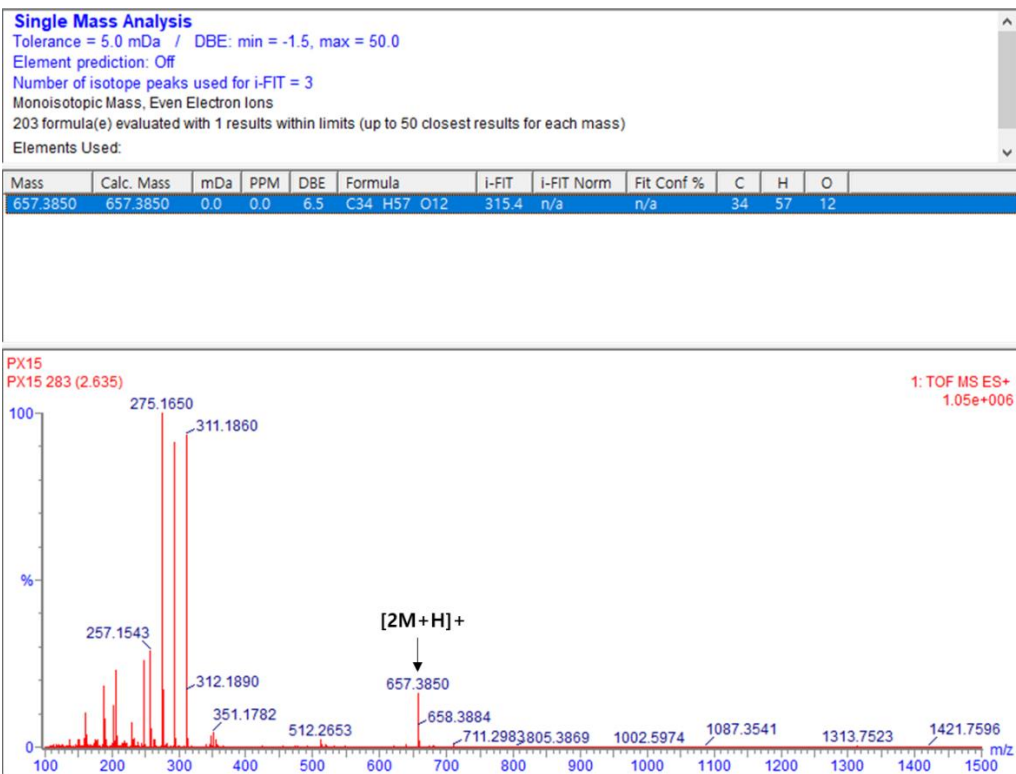
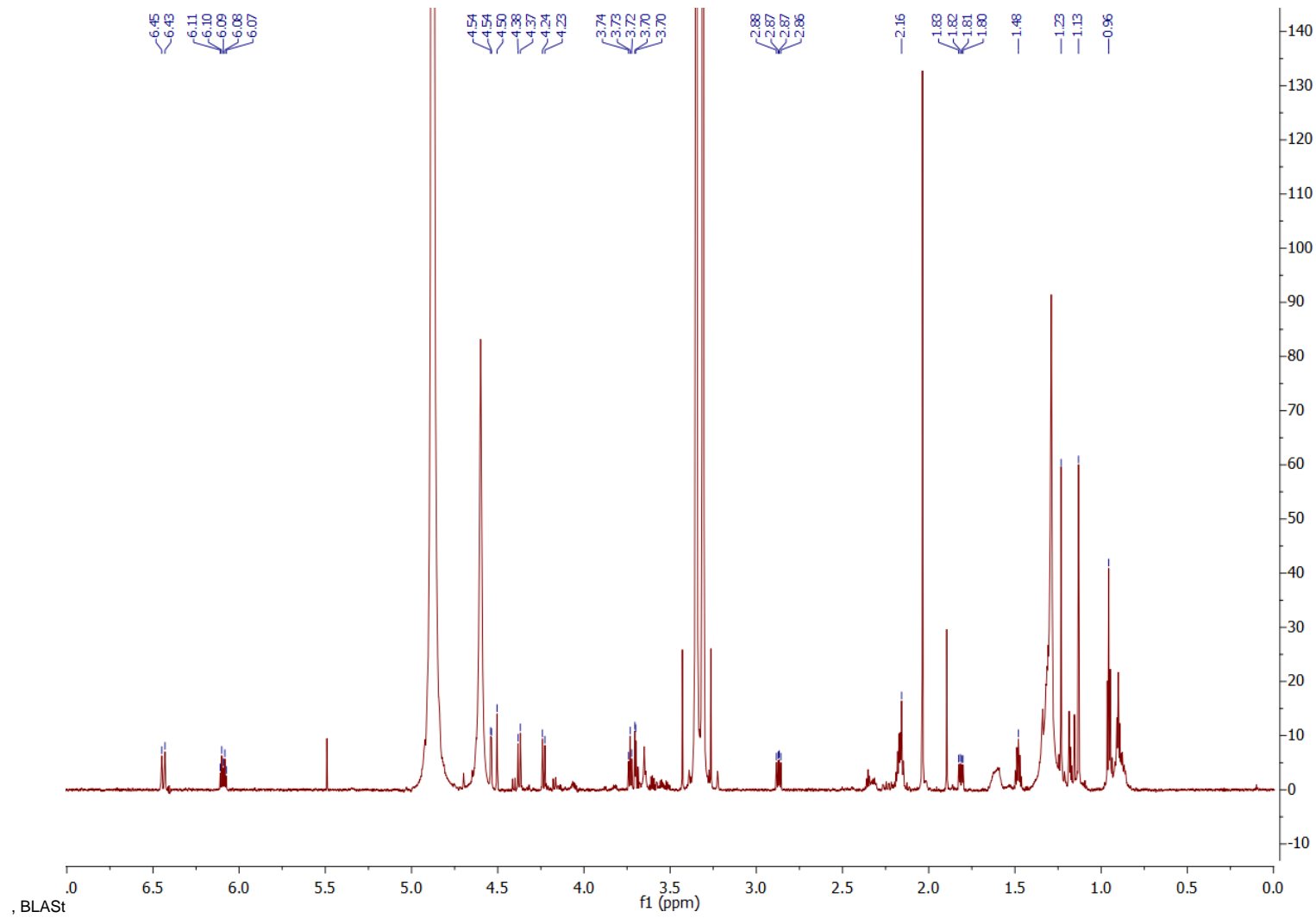


Figure S31. HR-ESIMS data of compound 5.



S50

Figure S32. ^1H NMR spectrum of compound **5**.

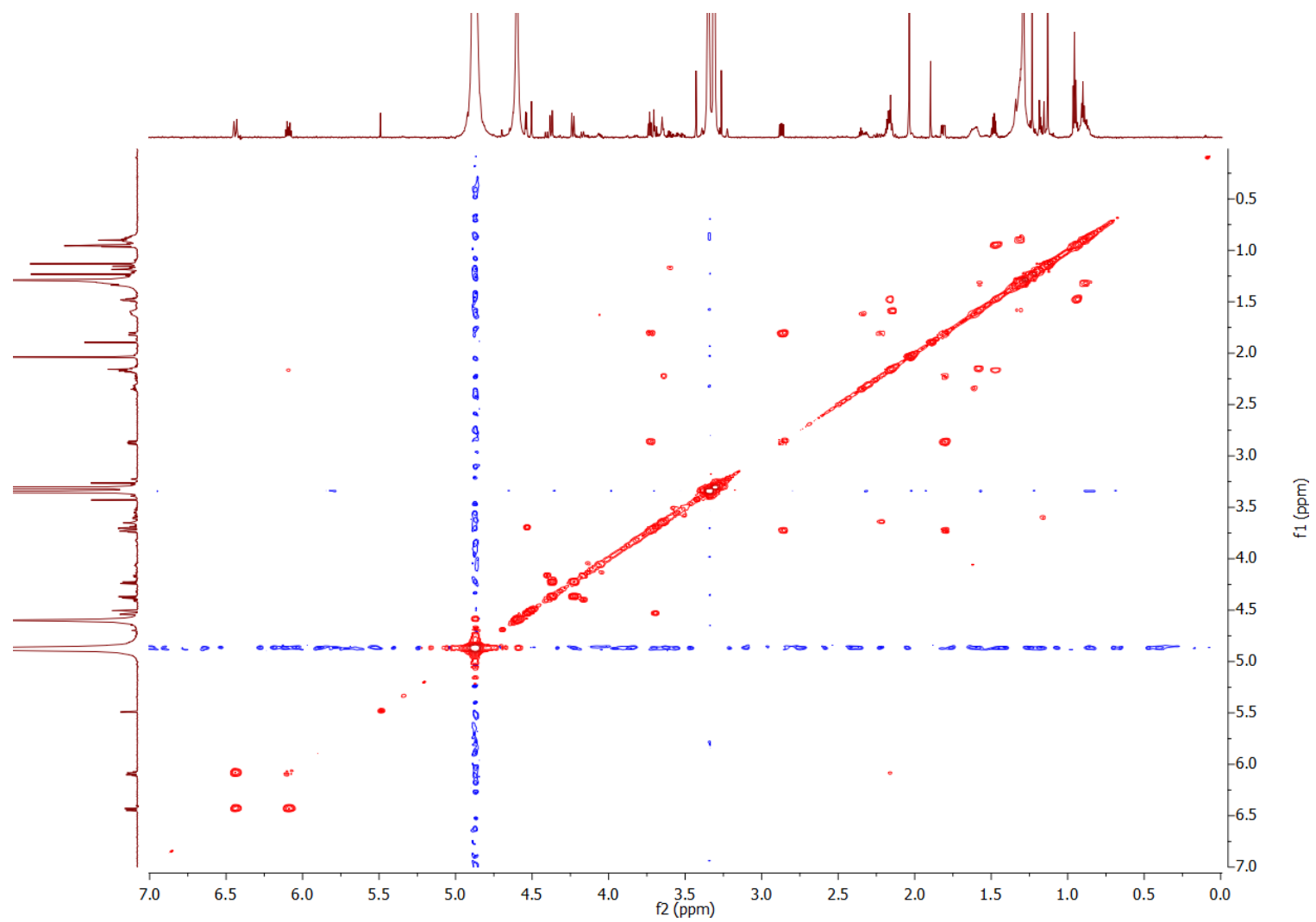


Figure S33. ^1H - ^1H COSY spectrum of compound 5.

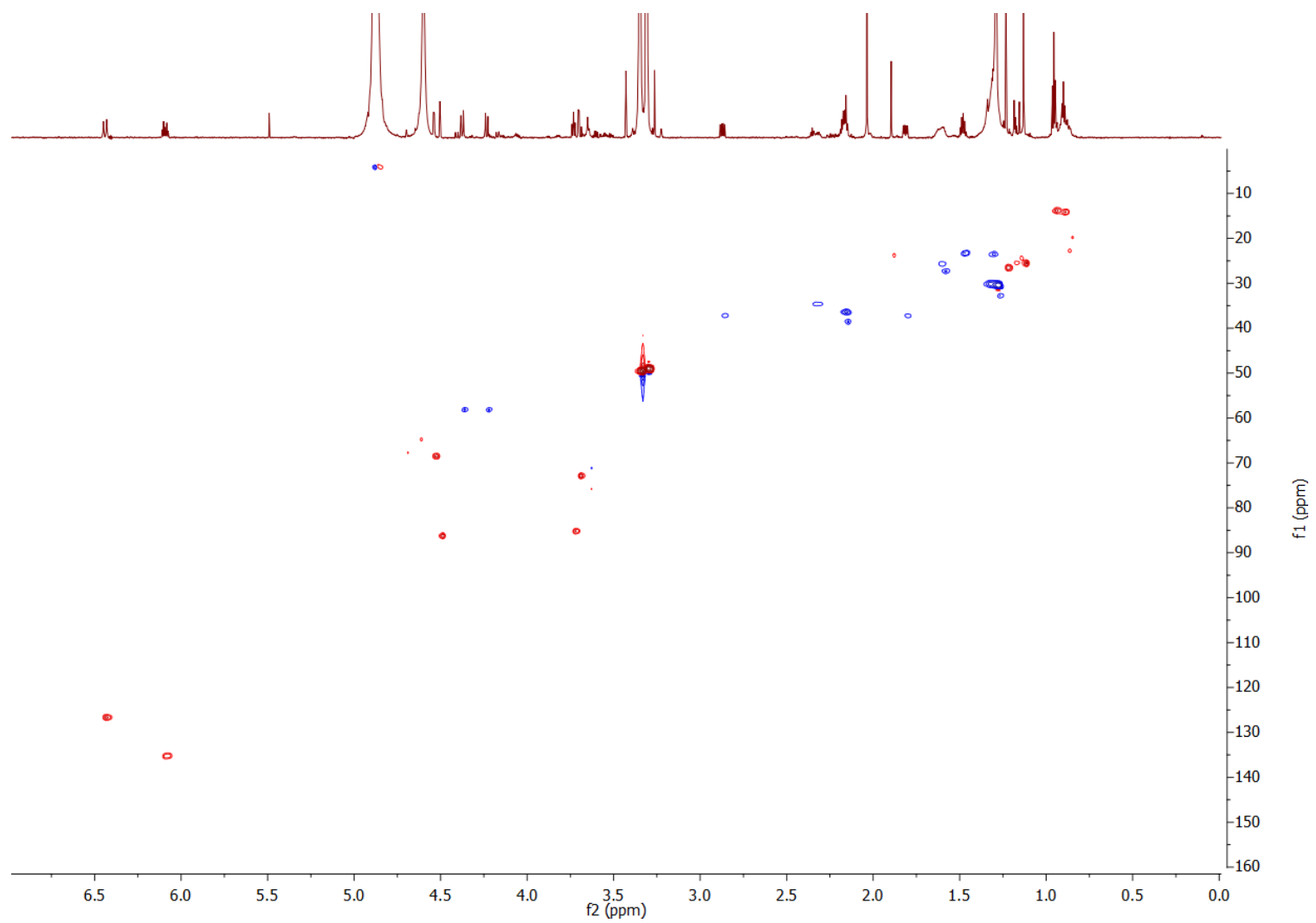


Figure S34. ^1H - ^{13}C HSQC spectrum of compound 5.

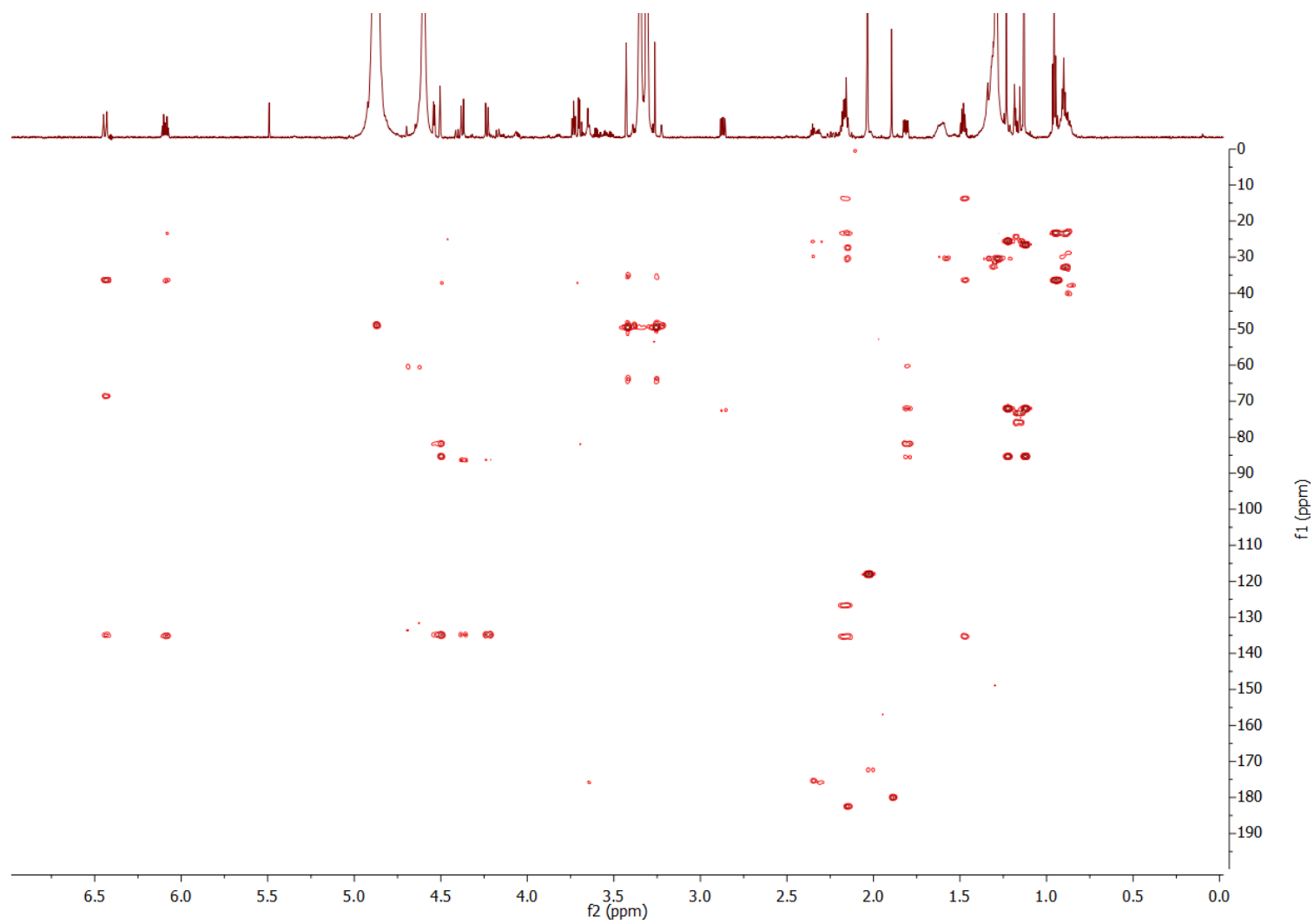


Figure S35. ^1H - ^{13}C HMBC spectrum of compound 5.

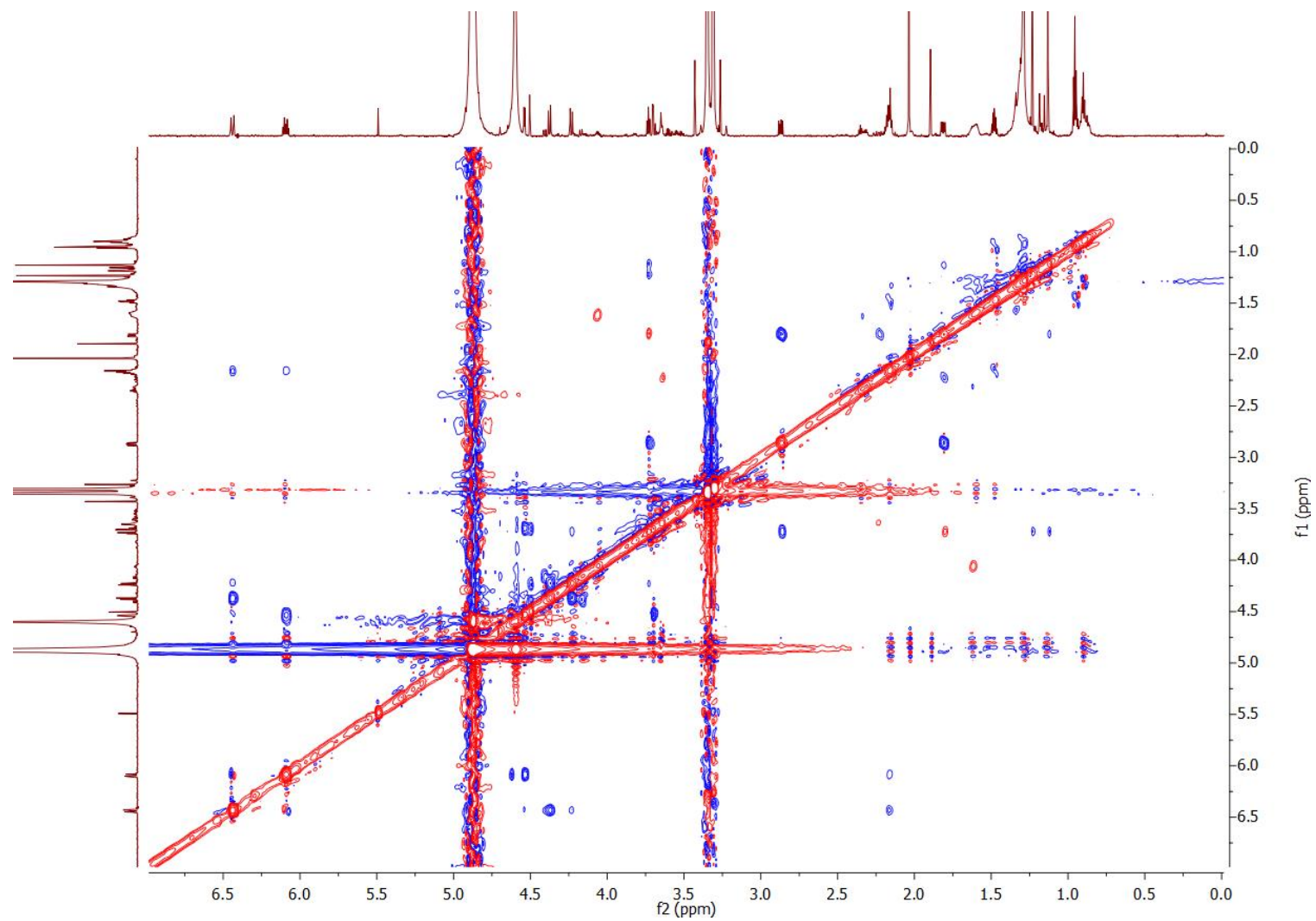
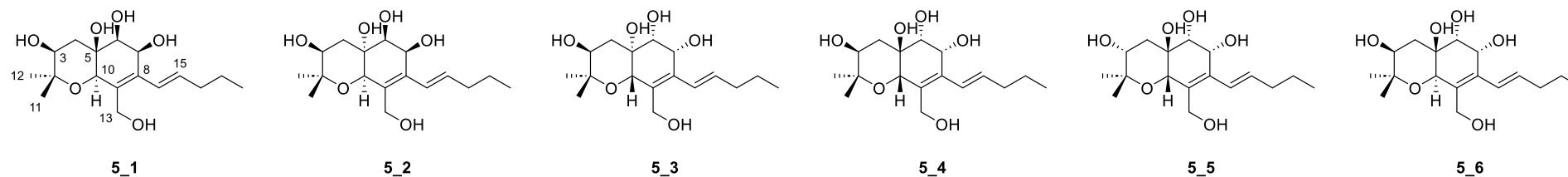


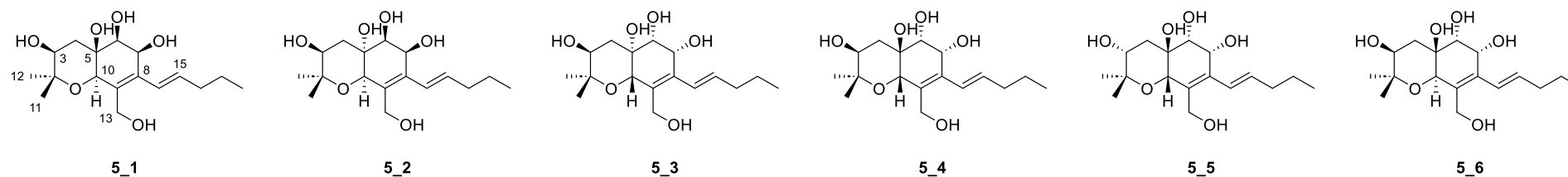
Figure S36. ^1H - ^1H ROESY spectrum of compound 5.

Table S16. Comparison of ^1H NMR data of compound **5** and calculated ^1H NMR data of 6 possible isomers of **5** in $\text{MeOH-}d_4$.



N°	Exp	5_1				5_2				5_3				5_4				5_5				5_6			
		unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ
3	3,73	3,70	0,03	3,65	0,08	4,08	0,35	3,94	0,21	4,11	0,38	4,11	0,38	4,35	0,62	4,27	0,54	3,49	0,24	3,46	0,27	3,93	0,20	3,85	0,12
4	2,87	2,14	0,73	2,17	0,70	2,43	0,44	2,42	0,45	1,92	0,95	1,98	0,89	2,03	0,84	1,98	0,89	2,32	0,55	2,27	0,60	1,74	1,13	1,72	1,15
	1,81	1,82	0,01	1,87	0,06	1,71	0,10	1,76	0,05	1,69	0,12	1,76	0,05	2,02	0,21	1,97	0,16	2,12	0,31	2,07	0,26	2,37	0,56	2,33	0,52
6	3,70	3,60	0,10	3,55	0,15	3,64	0,06	3,54	0,16	3,85	0,15	3,85	0,15	3,67	0,03	3,60	0,10	3,88	0,18	3,86	0,16	3,76	0,06	3,68	0,02
7	4,54	4,85	0,31	4,73	0,19	4,55	0,01	4,37	0,17	4,22	0,32	4,21	0,33	4,42	0,12	4,34	0,20	4,61	0,07	4,60	0,06	4,50	0,04	4,40	0,14
10	4,50	4,12	0,38	4,04	0,46	4,36	0,14	4,20	0,30	4,14	0,36	4,13	0,37	4,72	0,22	4,63	0,13	4,62	0,12	4,61	0,11	4,88	0,38	4,76	0,26
11	1,23	1,16	0,07	1,25	0,02	0,97	0,26	1,08	0,15	1,23	0,00	1,31	0,08	1,32	0,09	1,28	0,05	1,31	0,08	1,25	0,02	1,28	0,05	1,27	0,04
12	1,13	1,24	0,11	1,33	0,20	1,25	0,12	1,34	0,21	1,38	0,25	1,46	0,33	1,25	0,12	1,21	0,08	1,18	0,05	1,12	0,01	1,23	0,10	1,22	0,09
	4,38	4,51	0,13	4,41	0,03	4,83	0,45	4,63	0,25	4,51	0,13	4,49	0,11	4,72	0,34	4,64	0,26	4,69	0,31	4,68	0,30	4,71	0,33	4,60	0,22
13	4,23	4,50	0,27	4,40	0,17	4,55	0,32	4,37	0,14	3,93	0,30	3,94	0,29	4,48	0,25	4,40	0,17	4,50	0,27	4,49	0,26	4,16	0,07	4,07	0,16
14	6,44	6,79	0,35	6,56	0,12	6,89	0,45	6,52	0,08	6,52	0,08	6,45	0,01	6,41	0,03	6,31	0,13	6,18	0,26	6,19	0,25	6,34	0,10	6,19	0,25
15	6,09	6,57	0,48	6,35	0,26	6,53	0,44	6,19	0,10	6,76	0,67	6,68	0,59	6,16	0,07	6,06	0,03	6,08	0,01	6,10	0,01	6,68	0,59	6,51	0,42
16	2,16	2,24	0,08	2,26	0,10	2,23	0,07	2,24	0,08	2,18	0,02	2,23	0,07	2,21	0,05	2,16	0,00	2,29	0,13	2,24	0,08	2,20	0,04	2,16	0,00
17	1,48	1,48	0,00	1,56	0,08	1,44	0,04	1,51	0,03	1,46	0,02	1,54	0,06	1,49	0,01	1,45	0,03	1,53	0,05	1,46	0,02	1,48	0,00	1,47	0,01
18	0,96	1,02	0,06	1,12	0,16	1,01	0,05	1,12	0,16	1,00	0,04	1,09	0,13	0,98	0,02	0,95	0,01	0,93	0,03	0,86	0,10	1,01	0,05	1,00	0,04
R²		0,98935		0,98934		0,99340		0,99340		0,98049		0,98049		0,98561		0,98561		0,99133		0,99133		0,97796		0,97796	
MAE			0,21		0,19		0,22		0,17		0,25		0,26		0,20		0,19		0,18		0,17		0,25		0,23

Table S17. Comparison of ^{13}C NMR data of compound **5** and calculated ^{13}C NMR data of 6 possible isomers of **5** in MeOH- d_4 .



N°	Exp	5_1				5_2				5_3				5_4				5_5				5_6			
		unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ
2	85,3	80,6	4,7	80,9	4,4	80,1	5,2	79,6	5,7	80,4	4,9	80,5	4,8	80,9	4,4	80,6	4,7	80,7	4,6	80,9	4,4	79,6	5,7	79,4	5,9
3	72	74,4	2,4	74,5	2,5	74,0	2,0	73,4	1,4	74,4	2,4	74,3	2,3	74,7	2,7	74,1	2,1	74,4	2,4	74,4	2,4	77,4	5,4	77,1	5,1
4	37,2	36,9	0,3	36,1	1,1	36,8	0,4	35,7	1,5	44,4	7,2	43,4	6,2	46,8	9,6	45,6	8,4	45,0	7,8	44,4	7,2	36,6	0,6	35,9	1,3
5	81,9	75,6	6,3	75,8	6,1	78,0	3,9	77,5	4,4	75,0	6,9	74,9	7,0	72,4	9,5	71,9	10,0	70,8	11,1	70,7	11,2	76,3	5,6	76,0	5,9
6	72,9	75,0	2,1	75,1	2,2	78,0	5,1	77,4	4,5	79,6	6,7	79,6	6,7	80,3	7,4	79,9	7,0	74,7	1,8	74,8	1,9	78,4	5,5	78,1	5,2
7	68,5	72,3	3,8	72,3	3,8	71,3	2,8	70,6	2,1	71,5	3,0	71,3	2,8	72,8	4,3	72,2	3,7	71,9	3,4	71,9	3,4	72,3	3,8	72,0	3,5
8	135,1	135,4	0,3	137,1	2,0	134,7	0,4	135,0	0,1	138,8	3,7	140,6	5,5	142,2	7,1	143,4	8,3	137,9	2,8	139,3	4,2	142,3	7,2	142,7	7,6
9	134,9	137,2	2,3	138,9	4,0	139,9	5,0	140,2	5,3	134,2	0,7	135,9	1,0	130,0	4,9	130,9	4,0	133,8	1,1	135,2	0,3	134,0	0,9	134,3	0,6
10	86,2	78,2	8,0	78,4	7,8	80,3	5,9	79,8	6,4	74,5	11,7	74,4	11,8	72,3	13,9	71,7	14,5	71,4	14,8	71,4	14,8	72,4	13,8	72,0	14,2
11	25,6	22,8	2,8	21,6	4,0	19,1	6,5	17,8	7,8	16,2	9,4	14,4	11,2	16,8	8,8	14,8	10,8	26,9	0,4	25,8	0,7	25,5	1,0	24,7	1,8
12	26,5	25,7	0,8	24,6	1,9	29,9	3,4	28,7	2,2	29,1	2,6	27,7	1,2	28,6	2,1	26,9	0,4	22,6	3,0	21,5	4,1	22,1	3,5	21,3	4,3
13	58,1	59,8	1,7	59,5	1,4	60,1	2,0	59,3	1,2	58,4	0,3	57,9	0,2	62,3	4,2	61,5	3,4	62,0	3,9	61,8	3,7	61,0	2,9	60,6	2,5
14	126,7	123,1	3,6	124,4	2,3	124,4	2,3	124,5	2,2	121,1	5,6	122,4	4,3	124,2	2,5	124,9	1,8	120,8	5,9	121,8	4,9	125,8	0,9	126,0	0,7
15	135,3	135,6	0,3	137,3	2,0	136,9	1,6	137,2	1,9	138,1	2,8	139,8	4,5	139,9	4,6	141,0	5,7	144,9	9,6	146,5	11,2	136,1	0,8	136,5	1,2
16	36,4	41,7	5,3	41,0	4,6	41,4	5,0	40,4	4,0	41,6	5,2	40,5	4,1	40,9	4,5	39,6	3,2	40,0	3,6	39,2	2,8	40,8	4,4	40,1	3,7
17	23,3	28,7	5,4	27,6	4,3	28,9	5,6	27,7	4,4	29,2	5,9	27,8	4,5	28,6	5,3	26,9	3,6	27,1	3,8	26,1	2,8	28,7	5,4	27,9	4,6
18	13,9	16,0	2,1	14,7	0,8	16,3	2,4	14,9	1,0	16,3	2,4	14,5	0,6	16,1	2,2	14,1	0,2	15,4	1,5	14,2	0,3	16,0	2,1	15,1	1,2
R²		0,99582		0,99582		0,99535		0,99535		0,99046		0,99046		0,98706		0,98706		0,98847		0,98847		0,99177		0,99177	
MAE			3,06		3,25		3,50		3,31		4,78		4,64		5,75		5,39		4,79		4,71		4,09		4,07

Functional	Solvent?		Basis Set		Type of Data	
B3LYP	PCM		6-31+G(d,p)		Unscaled Shifts	
	Isomer 1	Isomer 2	Isomer 3	Isomer 4	Isomer 5	Isomer 6
sDP4+ (H data)	7,93%	23,15%	0,00%	19,56%	49,22%	0,13%
sDP4+ (C data)	82,27%	17,73%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
sDP4+ (all data)	61,38%	38,62%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
uDP4+ (H data)	90,59%	8,18%	0,06%	0,63%	0,42%	0,13%
uDP4+ (C data)	17,06%	82,35%	0,01%	0,00%	0,00%	0,58%
uDP4+ (all data)	69,64%	30,36%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
DP4+ (H data)	76,37%	20,15%	0,00%	1,30%	2,18%	0,00%
DP4+ (C data)	49,03%	50,97%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
DP4+ (all data)	78,48%	21,52%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%

Figure S37. DP4+ probability analysis for the determination of the absolute configuration of 5.

Single Mass Analysis

Tolerance = 5.0 mDa / DBE: min = -1.5, max = 50.0

Element prediction: Off

Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

203 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 closest results for each mass)

Elements Used:

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	Formula	i-FIT	i-FIT Norm	Fit Conf %	C
657.3855	657.3850	0.5	0.8	6.5	C34 H57 O12	148.0	n/a	n/a	34

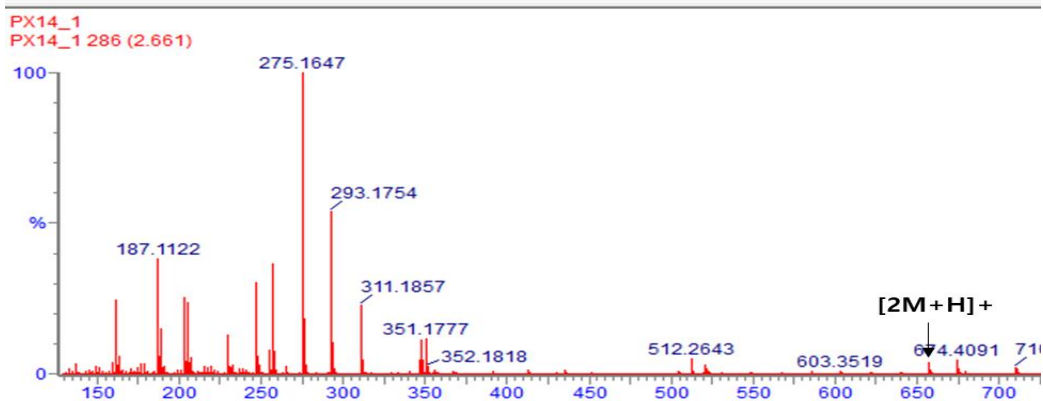


Figure S38. HR-ESIMS data of compound 6.

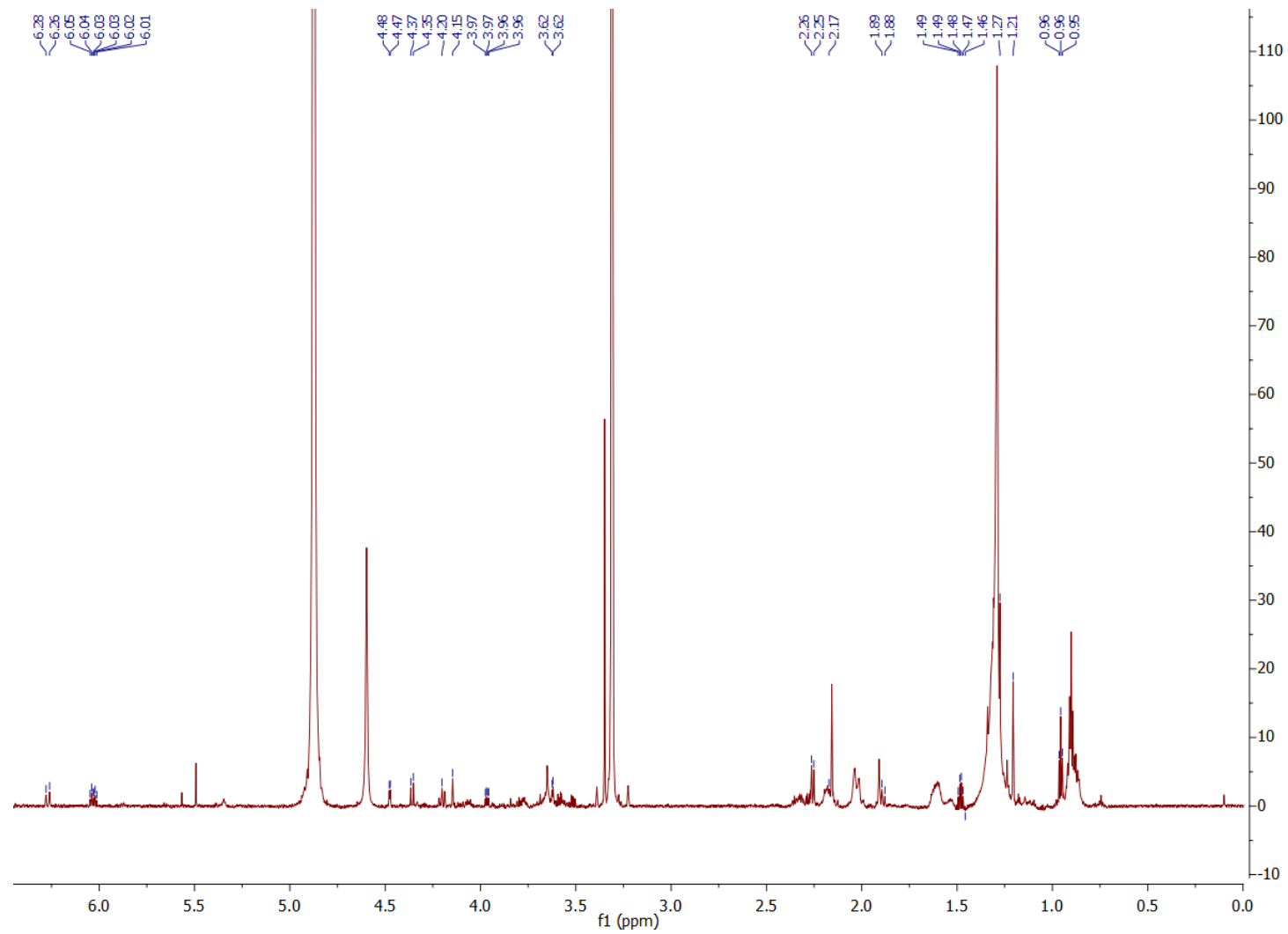


Figure S39. ¹H NMR spectrum of compound 6.

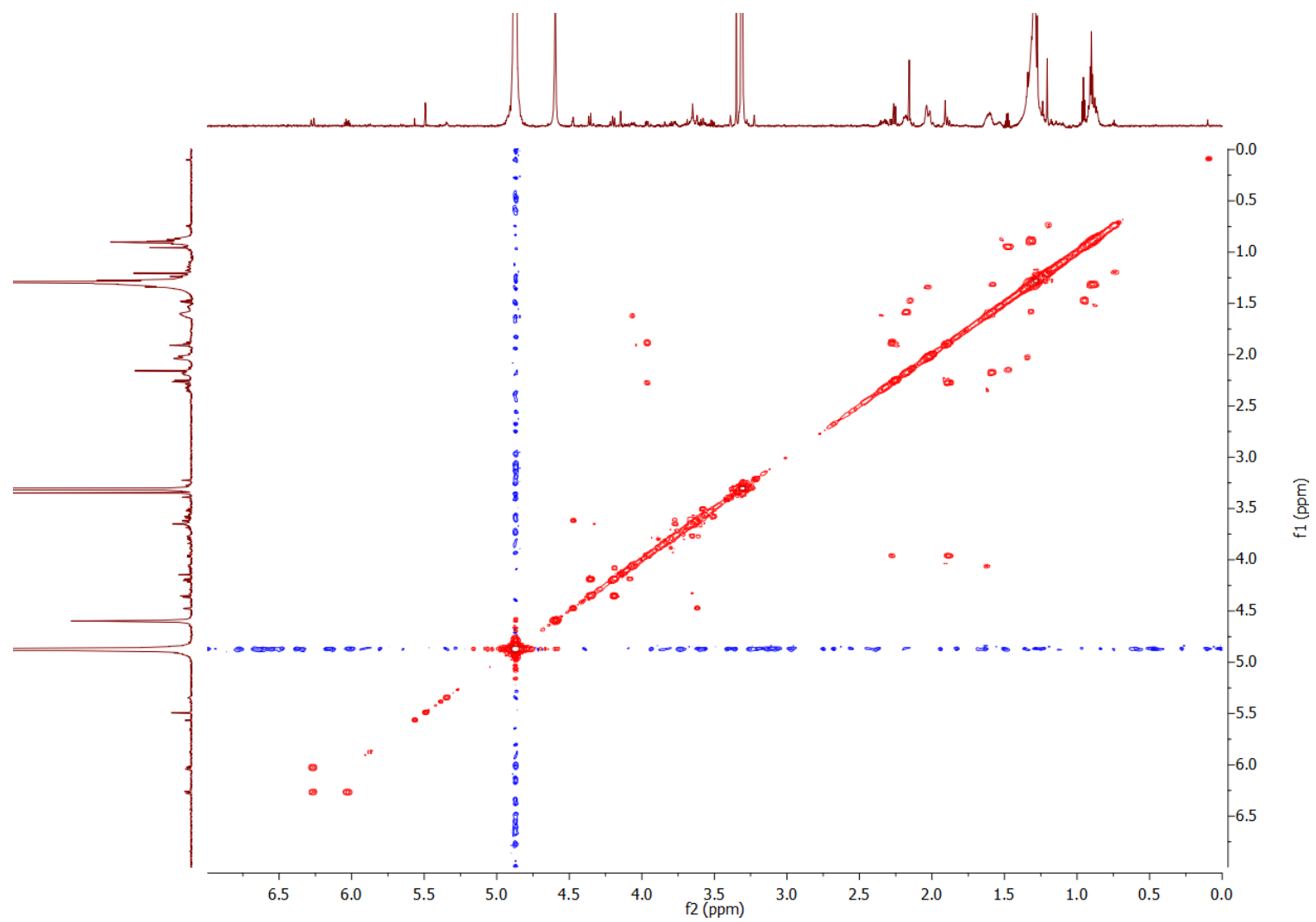


Figure S40. ^1H - ^1H COSY spectrum of compound **6**.

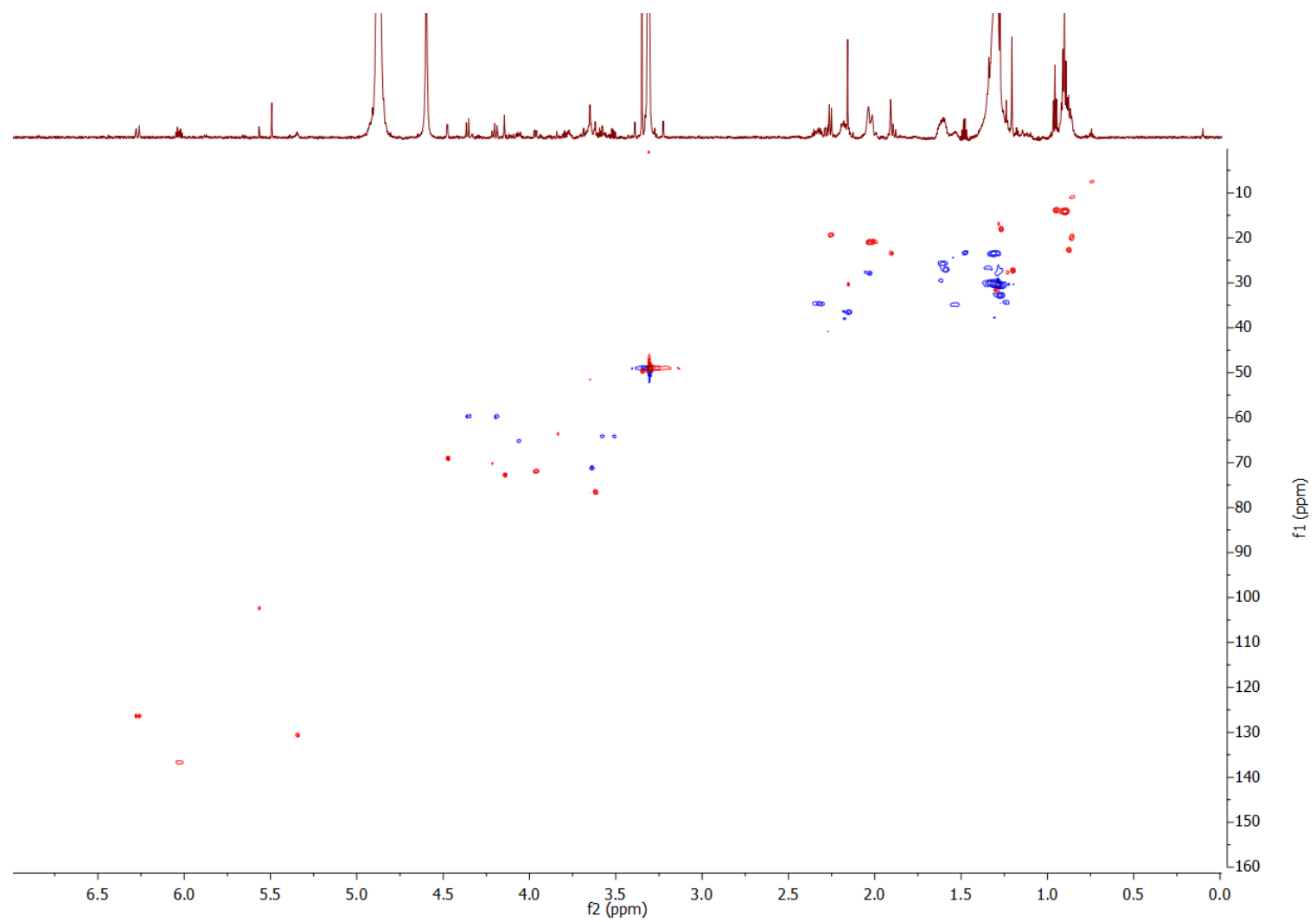


Figure S41. ^1H - ^{13}C HSQC spectrum of compound **6**.

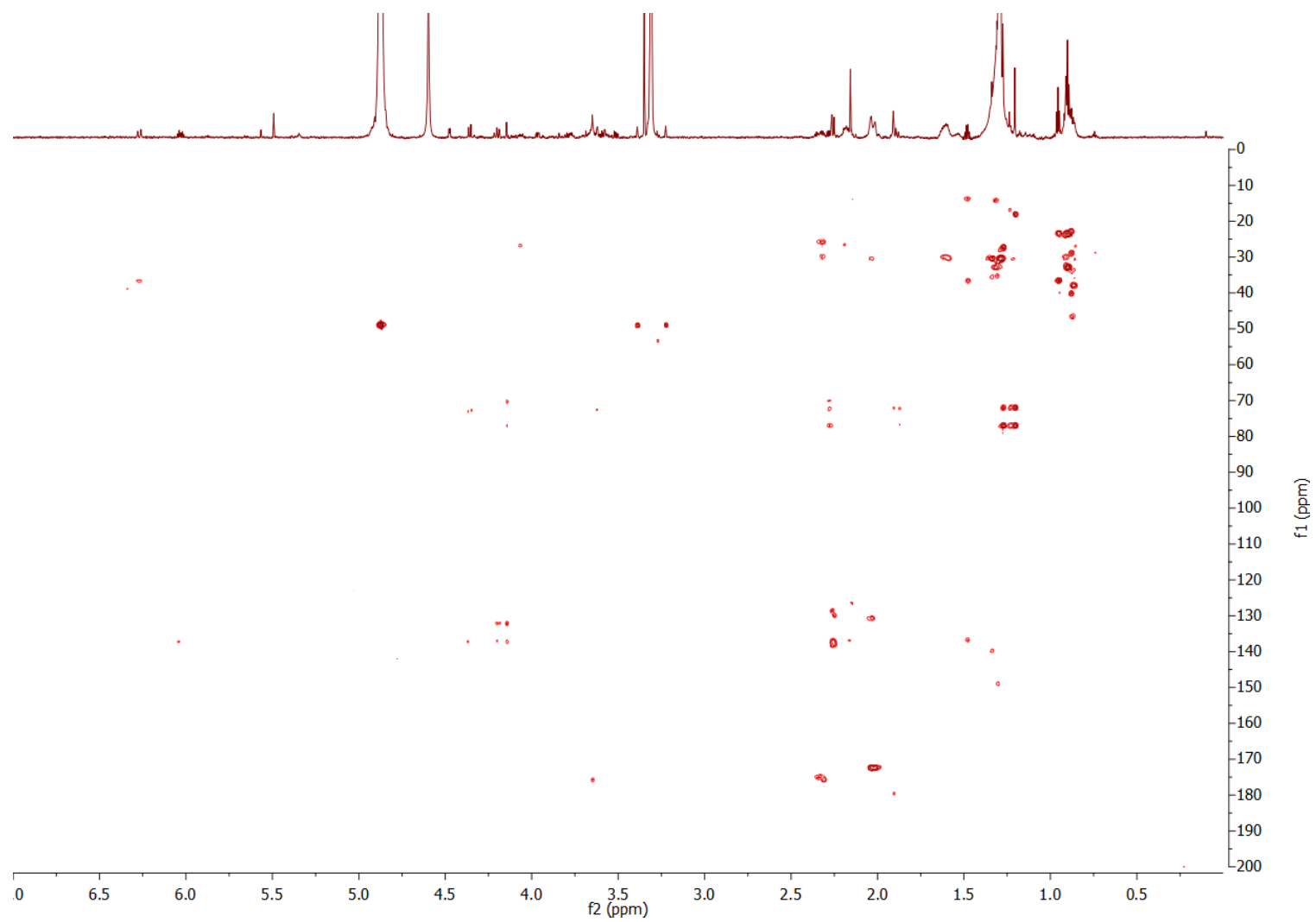


Figure S42. ^1H - ^{13}C HMBC spectrum of compound **6**.

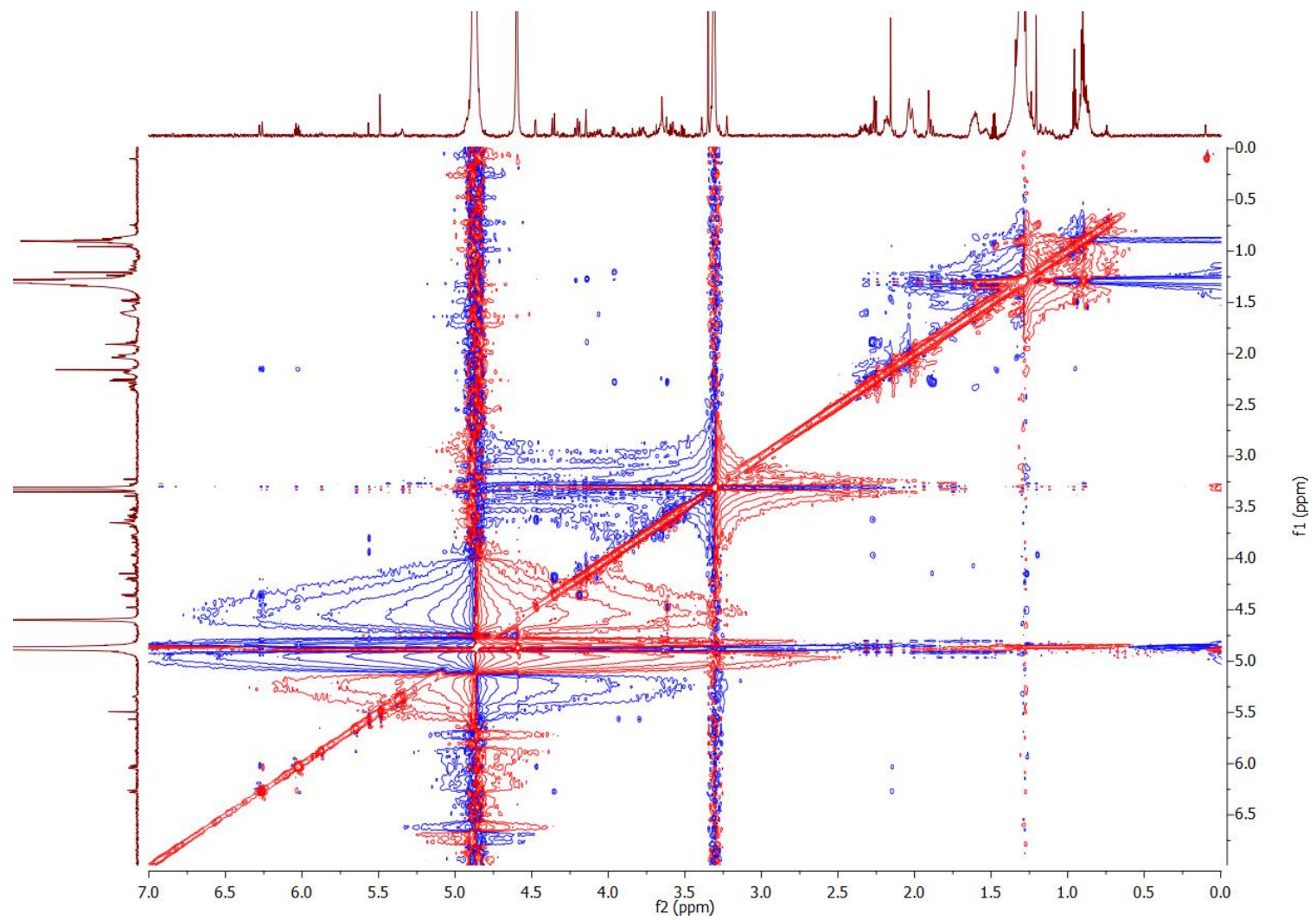
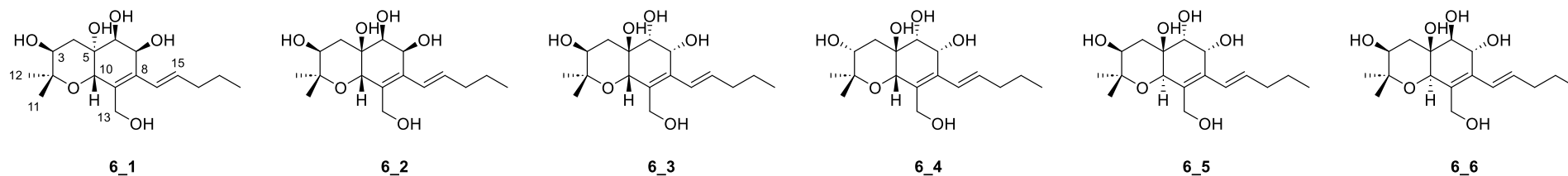


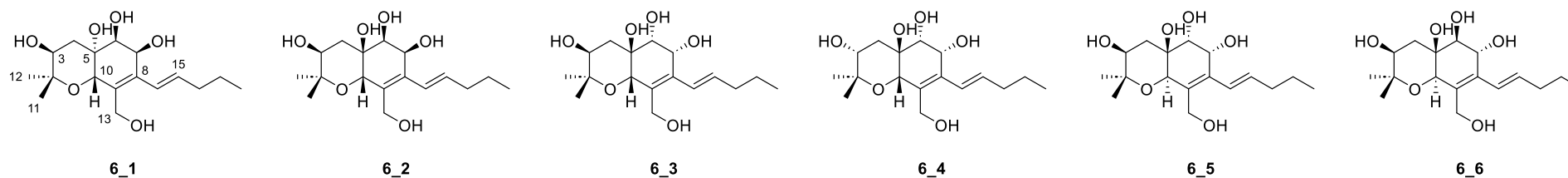
Figure S43. ^1H - ^1H ROESY spectrum of compound 6.

Table S18. Comparison of ¹H NMR data of compound **6** and calculated ¹H NMR data of 6 possible isomers of **6** in MeOH-*d*₄.



N°	Exp	6_1				6_2				6_3				6_4				6_5				6_6			
		unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ
3	3,97	4,14	0,17	4,02	0,05	3,69	0,28	3,49	0,48	4,35	0,38	4,18	0,21	3,49	0,48	3,39	0,58	3,93	0,04	3,77	0,20	3,88	0,09	3,79	0,18
4	2,28	1,99	0,29	1,98	0,30	2,10	0,18	2,07	0,21	2,03	0,25	1,96	0,32	2,32	0,04	2,23	0,05	1,74	0,54	1,71	0,57	2,32	0,04	2,29	0,01
	1,88	1,71	0,17	1,71	0,17	1,60	0,28	1,62	0,26	2,02	0,14	1,95	0,07	2,12	0,24	2,03	0,15	2,37	0,49	2,30	0,42	1,94	0,06	1,93	0,05
6	3,62	3,50	0,12	3,41	0,21	4,26	0,64	4,01	0,39	3,67	0,05	3,53	0,09	3,88	0,26	3,78	0,16	3,76	0,14	3,61	0,01	3,41	0,21	3,34	0,28
7	4,48	4,53	0,05	4,39	0,09	5,02	0,54	4,69	0,21	4,42	0,06	4,24	0,24	4,61	0,13	4,50	0,02	4,50	0,02	4,30	0,18	4,40	0,08	4,28	0,20
10	4,15	4,95	0,80	4,79	0,64	4,31	0,16	4,05	0,10	4,72	0,57	4,53	0,38	4,62	0,47	4,52	0,37	4,88	0,73	4,65	0,50	4,53	0,38	4,41	0,26
11	1,27	1,38	0,11	1,25	0,02	1,25	0,02	1,30	0,03	1,32	0,05	1,29	0,02	1,31	0,04	1,23	0,04	1,28	0,01	1,28	0,01	1,24	0,03	1,26	0,01
12	1,21	1,22	0,01	1,40	0,19	1,18	0,03	1,24	0,03	1,25	0,04	1,21	0,00	1,18	0,03	1,11	0,10	1,23	0,02	1,23	0,02	1,23	0,02	1,25	0,04
13	4,36	4,54	0,18	4,40	0,04	4,55	0,19	4,27	0,09	4,72	0,36	4,53	0,17	4,69	0,33	4,59	0,23	4,71	0,35	4,49	0,13	4,67	0,31	4,55	0,19
	4,19	4,30	0,11	4,17	0,02	4,29	0,10	4,04	0,15	4,48	0,29	4,31	0,12	4,50	0,31	4,40	0,21	4,16	0,03	3,98	0,21	4,10	0,09	4,00	0,19
14	6,27	6,32	0,05	6,10	0,17	6,70	0,43	6,20	0,07	6,41	0,14	6,15	0,12	6,18	0,09	6,06	0,21	6,34	0,07	6,03	0,24	6,29	0,02	6,09	0,18
15	6,03	6,25	0,22	6,03	0,00	6,81	0,78	6,30	0,27	6,16	0,13	5,90	0,13	6,08	0,05	5,96	0,07	6,68	0,65	6,34	0,31	6,62	0,59	6,41	0,38
16	2,17	2,22	0,05	2,19	0,02	2,36	0,19	2,30	0,13	2,21	0,04	2,13	0,04	2,29	0,12	2,20	0,03	2,20	0,03	2,14	0,03	2,22	0,05	2,20	0,03
17	1,48	1,48	0,00	1,50	0,02	1,56	0,08	1,59	0,11	1,49	0,01	1,45	0,03	1,53	0,05	1,45	0,03	1,48	0,00	1,47	0,01	1,49	0,01	1,50	0,02
18	0,96	0,94	0,02	0,98	0,02	1,05	0,09	1,13	0,17	0,98	0,02	0,96	0,00	0,93	0,03	0,86	0,10	1,01	0,05	1,02	0,06	0,97	0,01	1,00	0,04
R²		0,99262		0,99242		0,99168		0,99168		0,99491		0,99491		0,99192		0,99192		0,98782		0,98782		0,99446		0,99446	
MAE			0,16		0,13		0,27		0,18		0,17		0,13		0,18		0,16		0,21		0,19		0,13		0,14

Table S19. Comparison of ^{13}C NMR data of compound **6** and calculated ^{13}C NMR data of 6 possible isomers of **6** in MeOH- d_4 .



N°	Exp	6_1				6_2				6_3				6_4				6_5				6_6					
		unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ		
2	77,1	80,8	3,7	79,3	2,2	79,7	2,6	79,3	2,2	80,9	3,8	79,5	2,4	80,7	3,6	79,8	2,7	79,6	2,5	78,3	1,2	79,8	2,7	78,1	1,0	78,1	1,0
3	72	74,9	2,9	73,3	1,3	74,6	2,6	74,1	2,1	74,7	2,7	73,1	1,1	74,4	2,4	73,3	1,3	77,4	5,4	76,0	4,0	76,2	4,2	74,5	2,5	74,5	2,5
4	40,9	41,7	0,8	39,7	1,2	39,7	1,2	38,6	2,3	46,8	5,9	44,7	3,8	45,0	4,1	43,5	2,6	36,6	4,3	35,0	5,9	35,6	5,3	33,8	7,1	33,8	7,1
5	82	80,0	2,0	78,5	3,5	77,0	5,0	76,5	5,5	72,4	9,6	70,8	11,2	70,8	11,2	69,7	12,3	76,3	5,7	75,0	7,0	75,3	6,7	73,6	8,4	73,6	8,4
6	76,5	79,6	3,1	78,1	1,6	70,8	5,7	70,2	6,3	80,3	3,8	78,8	2,3	74,7	1,8	73,7	2,8	78,4	1,9	77,1	0,6	79,6	3,1	78,0	1,5	78,0	1,5
7	69,1	71,6	2,5	69,9	0,8	71,9	2,8	71,3	2,2	72,8	3,7	71,2	2,1	71,9	2,8	70,8	1,7	72,3	3,2	71,0	1,9	79,1	10,0	77,4	8,3	77,4	8,3
8	137,2	141,5	4,3	140,7	3,5	138,7	1,5	139,3	2,1	142,2	5,0	141,8	4,6	137,9	0,7	138,0	0,8	142,3	5,1	141,4	4,2	140,5	3,3	139,1	1,9	139,1	1,9
9	132,2	134,4	2,2	133,5	1,3	133,9	1,7	134,4	2,2	130,0	2,2	129,4	2,8	133,8	1,6	133,9	1,7	134,0	1,8	133,1	0,9	135,1	2,9	133,6	1,4	133,6	1,4
10	72,9	74,5	1,6	72,9	0,0	78,3	5,4	77,9	5,0	72,3	0,6	70,7	2,2	71,4	1,5	70,3	2,6	72,4	0,5	71,0	1,9	76,0	3,1	74,3	1,4	74,3	1,4
11	18,1	16,4	1,7	14,1	4,0	16,5	1,6	15,0	3,1	16,8	1,3	14,2	3,9	22,6	4,5	20,7	2,6	22,1	4,0	20,4	2,3	21,9	3,8	20,0	1,9	20,0	1,9
12	27,3	29,3	2,0	27,2	0,1	29,1	1,8	27,8	0,5	28,6	1,3	26,2	1,1	26,9	0,4	25,0	2,3	25,5	1,8	23,8	3,5	25,4	1,9	23,4	3,9	23,4	3,9
13	59,8	61,7	1,9	60,0	0,2	61,2	1,4	60,4	0,6	62,3	2,5	60,5	0,7	62,0	2,2	60,8	1,0	61,0	1,2	59,6	0,2	60,9	1,1	59,1	0,7	59,1	0,7
14	126,4	123,7	2,7	122,7	3,7	123,0	3,4	123,3	3,1	124,2	2,2	123,5	2,9	120,8	5,6	120,6	5,8	125,8	0,6	124,8	1,6	124,0	2,4	122,6	3,8	122,6	3,8
15	136,7	135,4	1,3	134,5	2,2	135,2	1,5	135,7	1,0	139,9	3,2	139,4	2,7	144,9	8,2	145,1	8,4	136,1	0,6	135,2	1,5	137,8	1,1	136,4	0,3	136,4	0,3
16	36,6	40,4	3,8	38,4	1,8	39,7	3,1	38,5	1,9	40,9	4,3	38,7	2,1	40,0	3,4	38,3	1,7	40,8	4,2	39,2	2,6	40,3	3,7	38,4	1,8	38,4	1,8
17	23,4	28,0	4,6	25,9	2,5	28,3	4,9	27,0	3,6	28,6	5,2	26,2	2,8	27,1	3,7	25,3	1,9	28,7	5,3	27,0	3,6	28,0	4,6	26,1	2,7	26,1	2,7
18	13,9	15,6	1,7	13,3	0,6	14,2	0,3	12,6	1,3	16,1	2,2	13,4	0,5	15,4	1,5	13,4	0,5	16,0	2,1	14,3	0,4	15,6	1,7	13,7	0,2	13,7	0,2
R²		0,99857		0,99857		0,99715		0,99715		0,99584		0,99584		0,99448		0,99448		0,99700		0,99700		0,99554		0,99554		0,99554	
MAE			2,51		1,78		2,74		2,64		3,49		2,89		3,49		3,10		2,95		2,55		3,62		2,88		

Functional	Solvent?		Basis Set		Type of Data	
B3LYP	PCM		6-31+G(d,p)		Unscaled Shifts	
	Isomer 1	Isomer 2	Isomer 3	Isomer 4	Isomer 5	Isomer 6
sDP4+ (H data)	63,93%	0,02%	28,09%	0,90%	0,00%	7,06%
sDP4+ (C data)	99,99%	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%	0,00%
sDP4+ (all data)	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
uDP4+ (H data)	22,77%	0,00%	2,63%	0,02%	0,07%	74,51%
uDP4+ (C data)	99,37%	0,01%	0,60%	0,00%	0,02%	0,00%
uDP4+ (all data)	99,92%	0,00%	0,07%	0,00%	0,00%	0,01%
DP4+ (H data)	70,81%	0,00%	3,60%	0,00%	0,00%	25,59%
DP4+ (C data)	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
DP4+ (all data)	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%

Figure S44. DP4+ probability analysis for the determination of the absolute configuration of 6.

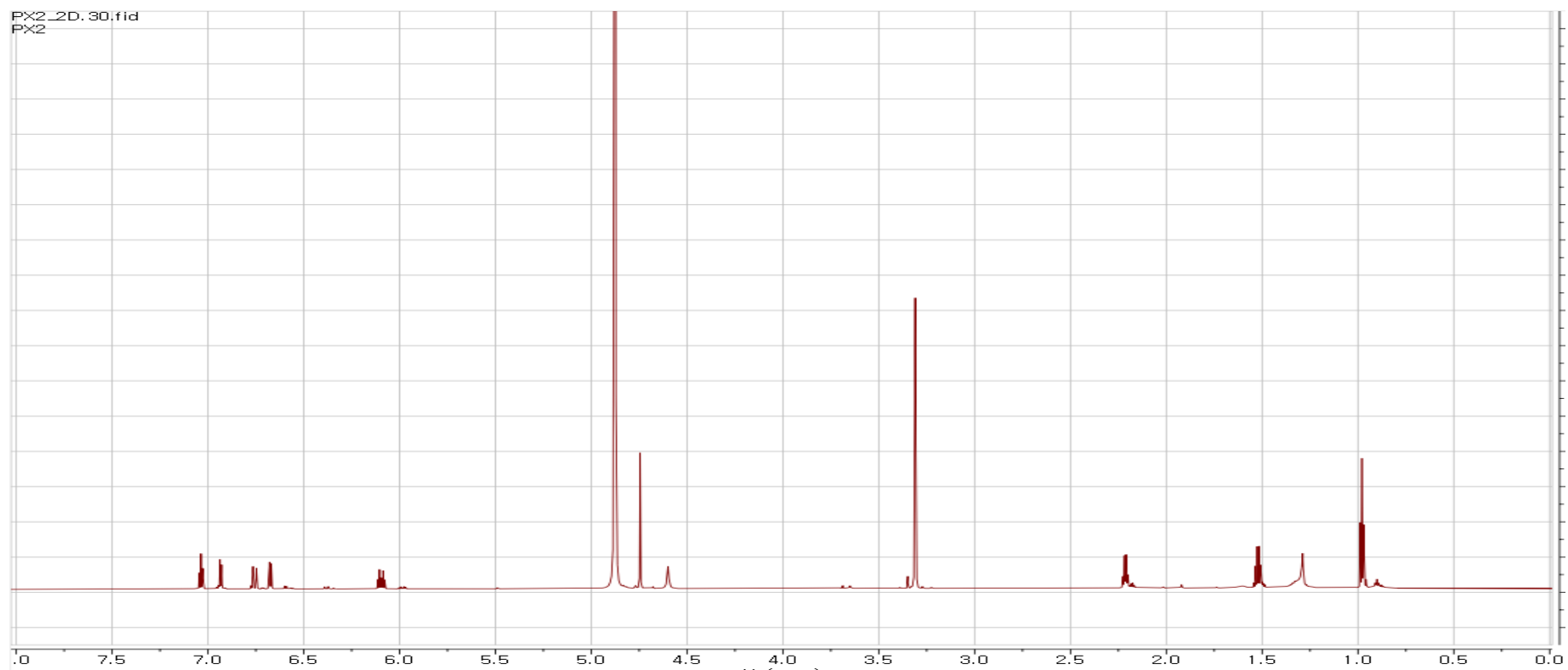


Figure S45. ¹H NMR spectrum of compound 7.

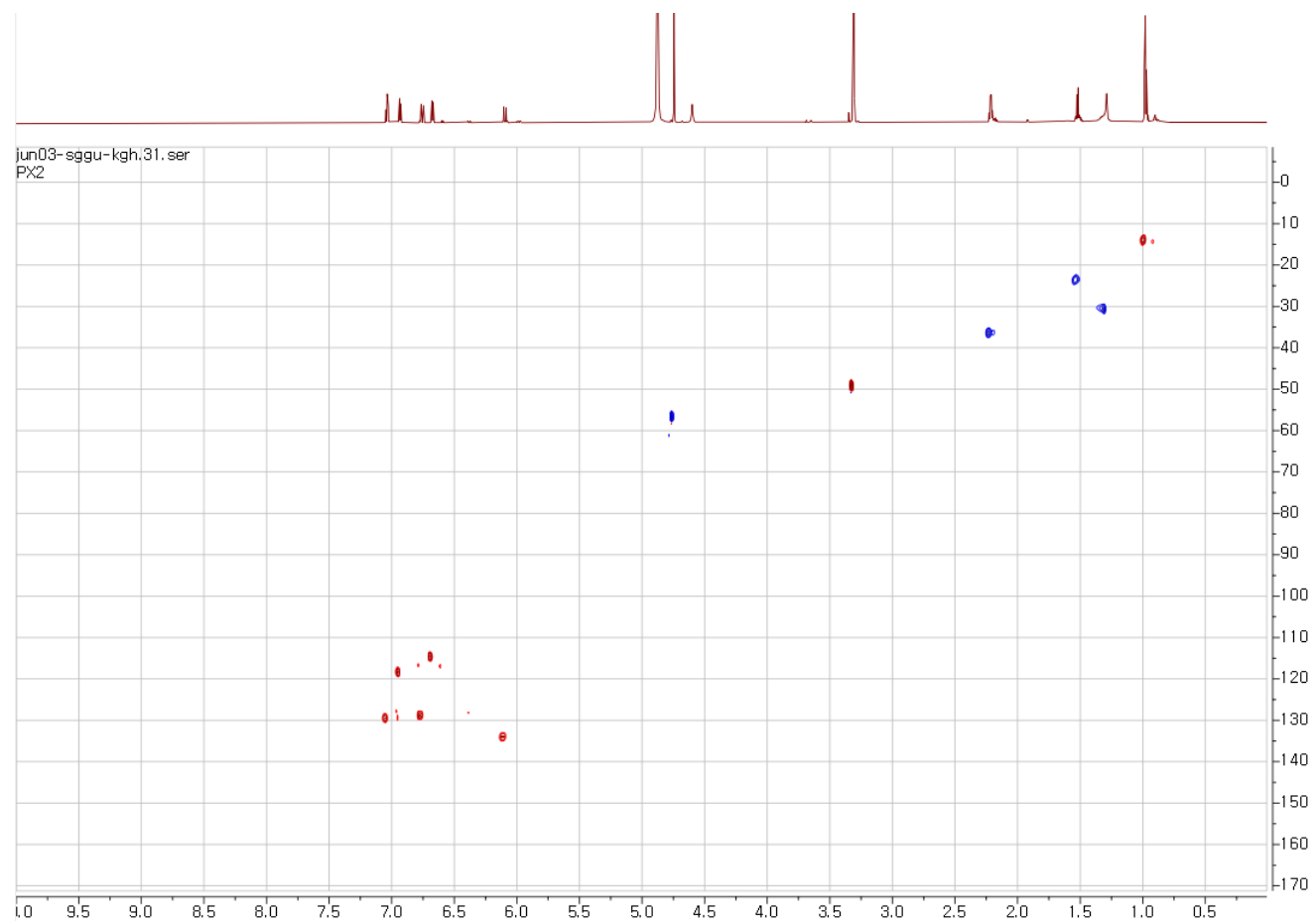


Figure S46. ^1H - ^{13}C HSQC spectrum of compound 7.

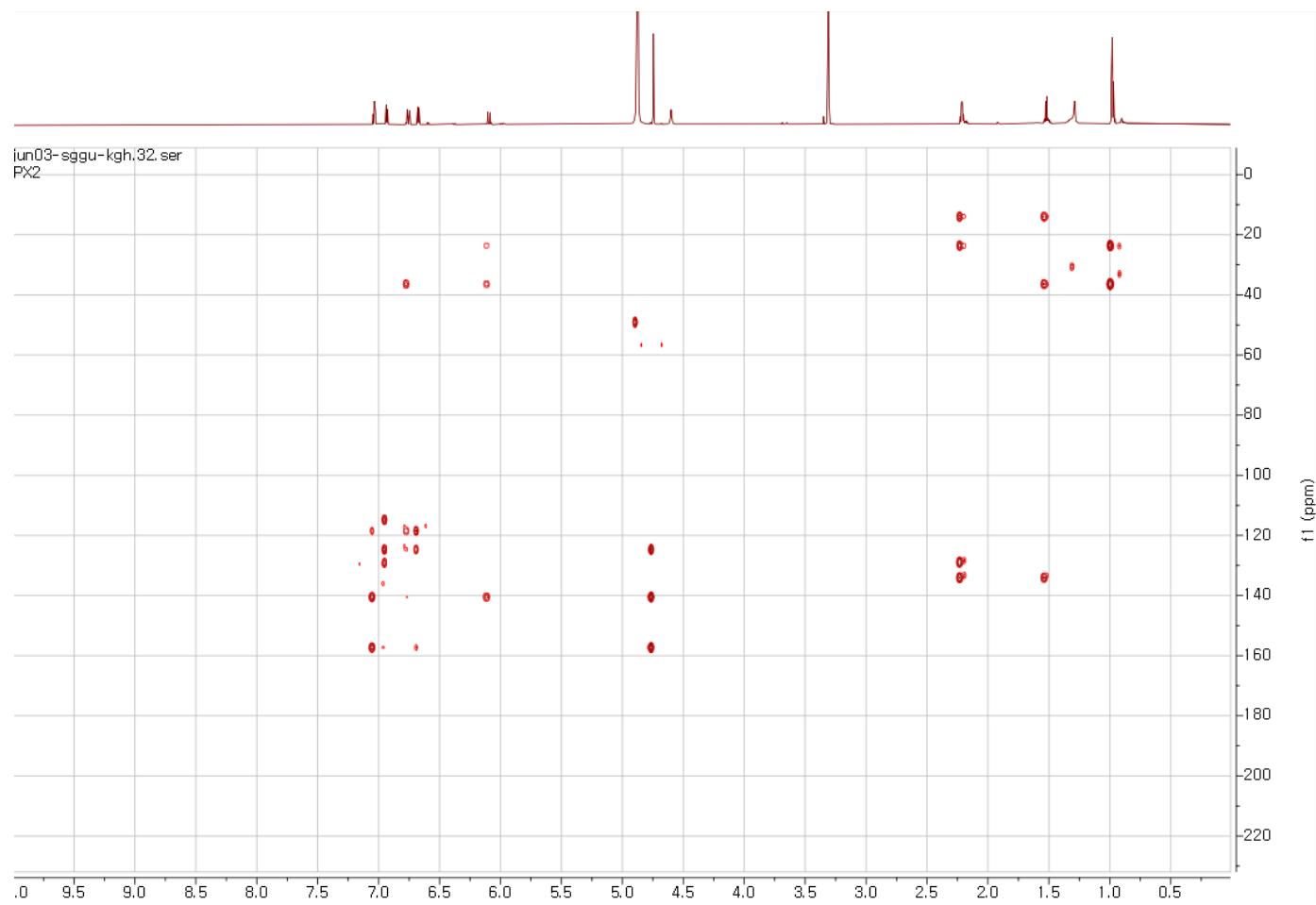
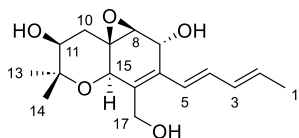


Figure S47. ^1H - ^{13}C HMBC spectrum of compound 7.

Table S20. ^1H and ^{13}C NMR (700 MHz) data of xylasporin I (**8**) in CDCl_3 .^a

N°	δ_{C}	δ_{H}
1	18.6	1.81 d (6.7)
2	132.5	5.85 dq (13.8, 6.8)
3	132.2	6.15 m
4	124.4	6.37 d (15.5)
5	133.8	6.63 dd (15.5, 10.4)
6	132.0	
7	66.6	4.74 d (5.2)
8	70.3	3.94 d (5.2)
9	80.2	
10 α		3.07 dd (14.3, 9.8)
10 β	35.1	1.93 dd (14.3, 4.0)
11	84.6	3.88 dd (9.8, 4.0)
12	72.3	
13	27.4	1.36 s
14	26.2	1.14 s
15	87.1	4.60 s
16	134.7	
17	60.3	4.46 d (13.2), 4.37 d (13.2)

^a Coupling constants (in parentheses) are in Hz.

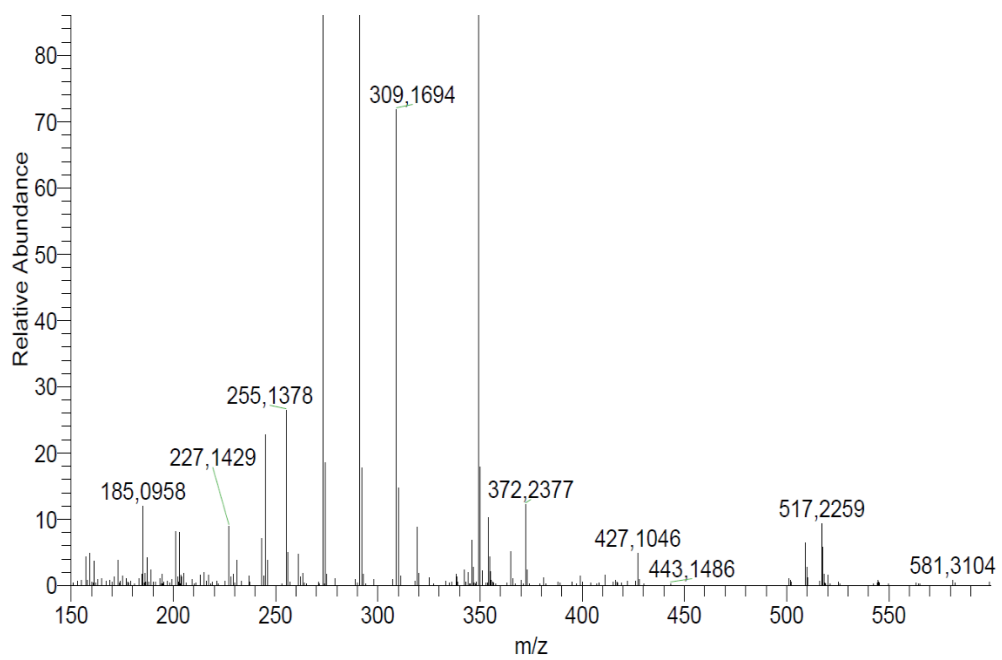


Figure S48. HR-ESIMS data of compound **8**.

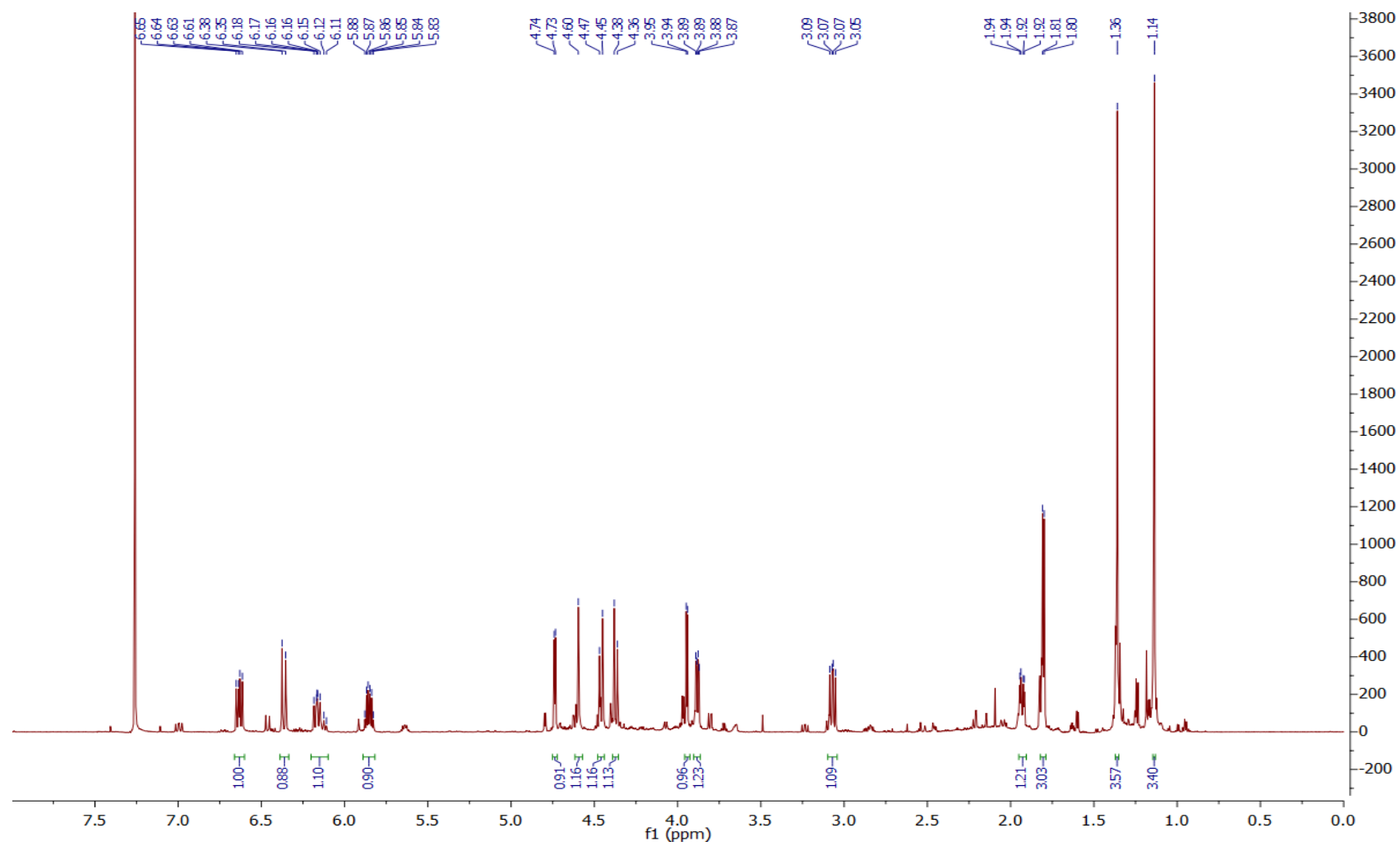


Figure S49. ¹H NMR spectrum of compound 8.

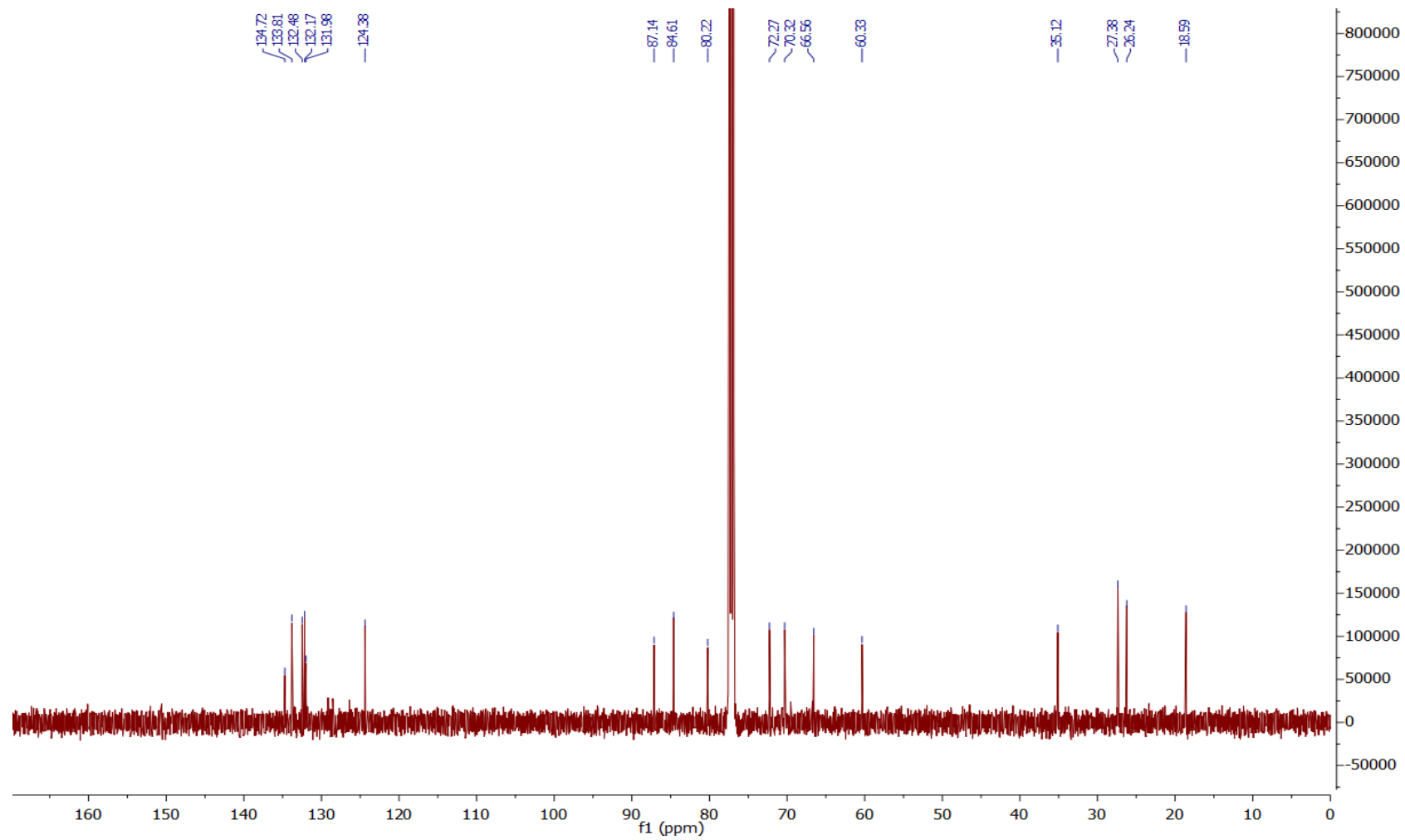


Figure S50. ¹³C NMR spectrum of compound 8.

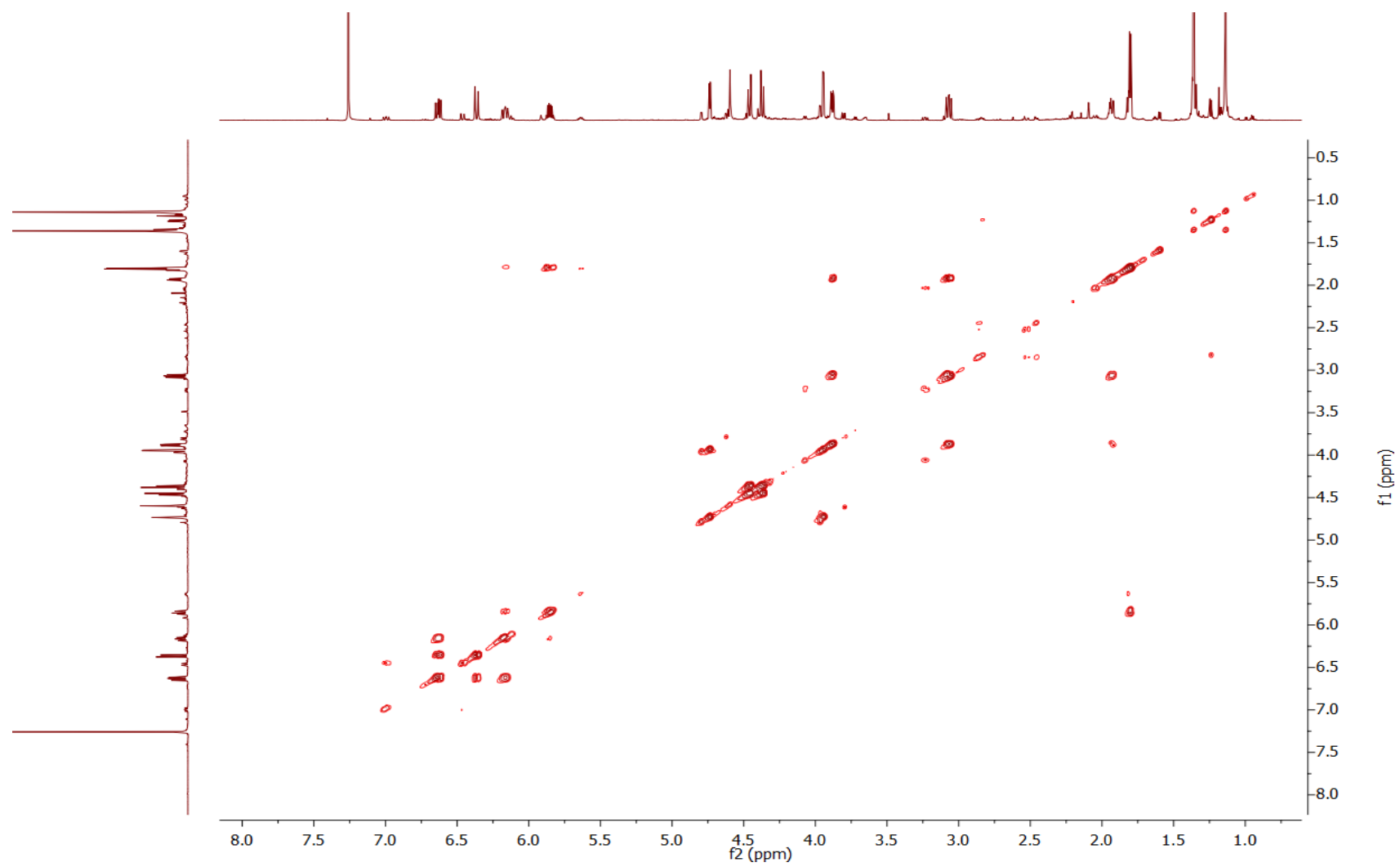


Figure S51. ^1H - ^1H COSY spectrum of compound **8**.

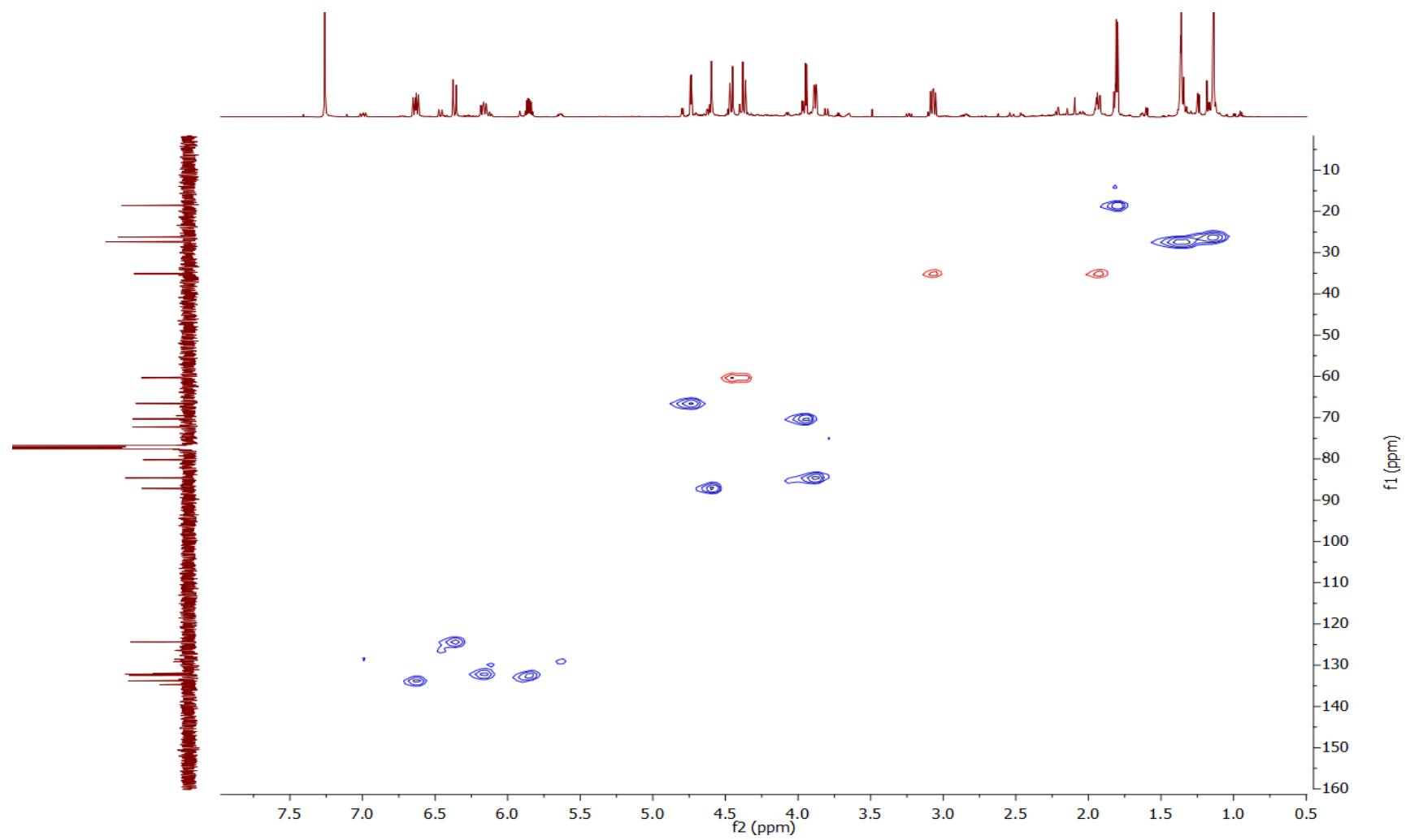


Figure S52. ^1H - ^{13}C HSQC spectrum of compound **8**.

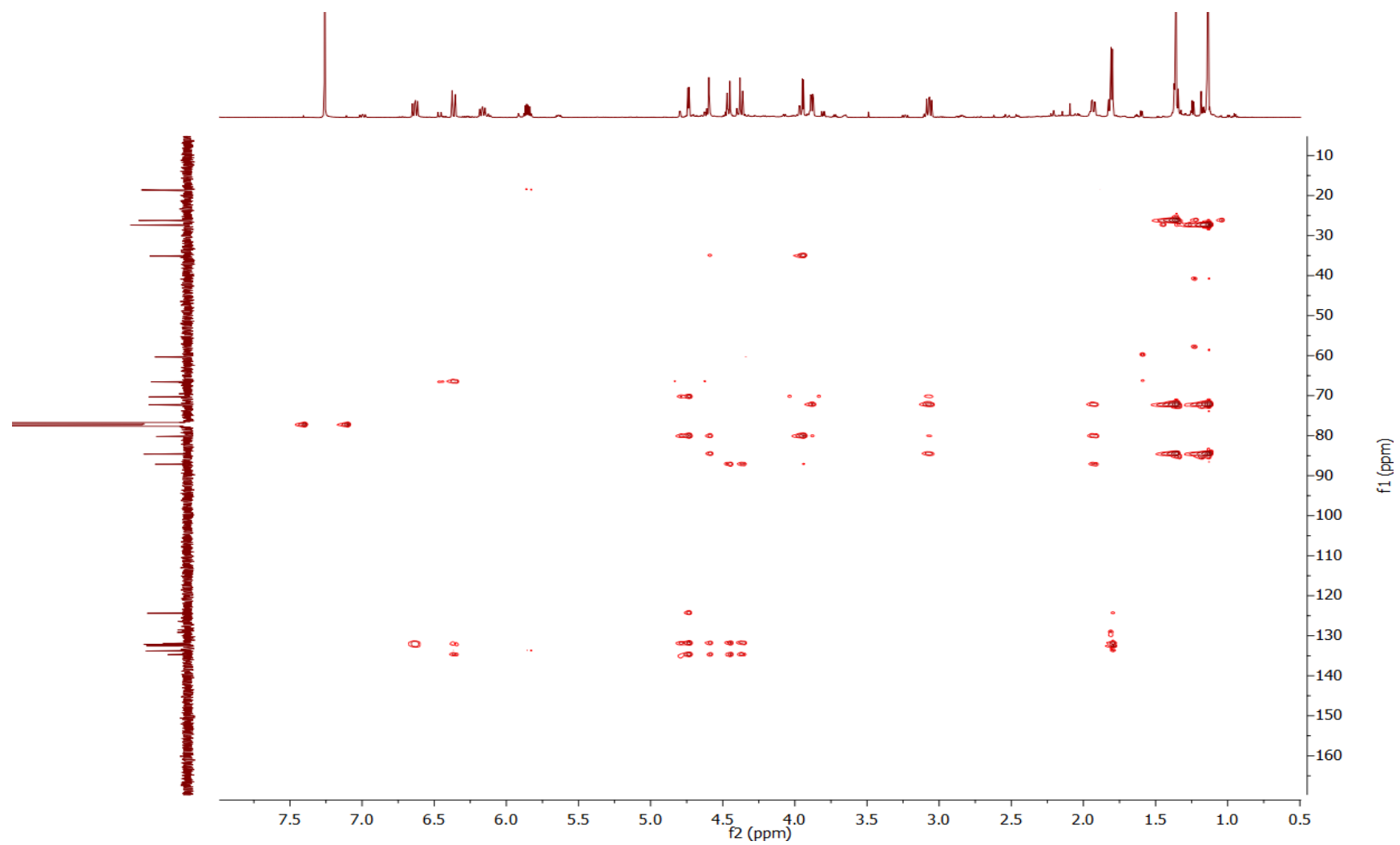


Figure S53. ^1H - ^{13}C HMBC spectrum of compound 8.

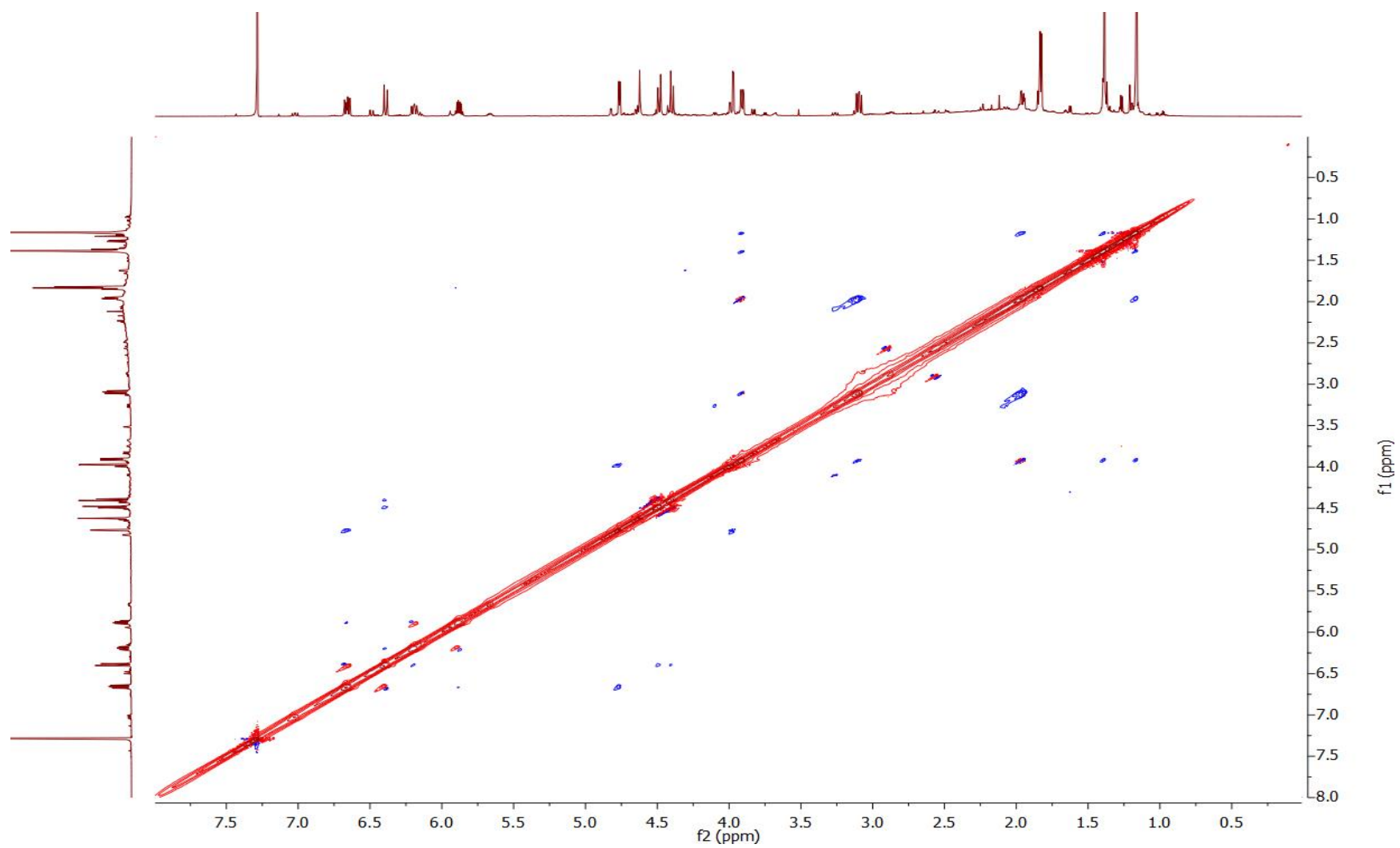
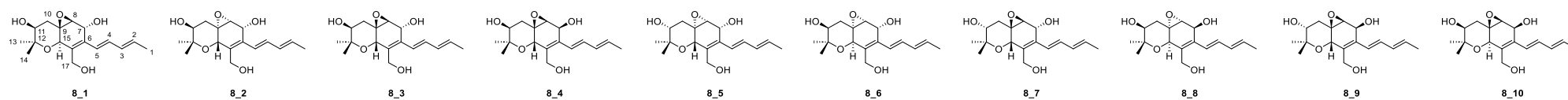


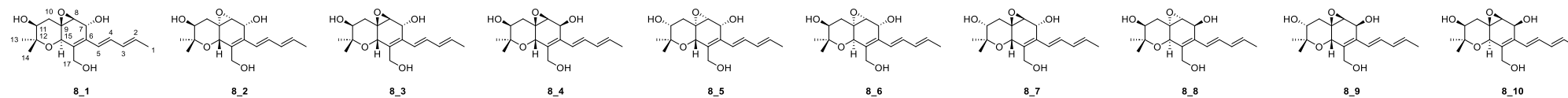
Figure S54. ^1H - ^1H ROESY spectrum of compound 8.

Table S21. Comparison of ¹H NMR data of compound **8** and calculated ¹H NMR data of 10 possible isomers of **8** in CDCl₃.



N°	Exp	8_1				8_2				8_3				8_4				8_5				8_6				8_7				8_8				8_9				8_10					
		unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ						
1	1.81	1.92	0.11	2.06	0.25	1.88	0.07	2.10	0.29	1.93	0.12	2.16	0.35	1.89	0.08	2.12	0.31	1.90	0.09	2.09	0.28	1.90	0.09	2.10	0.29	1.93	0.12	2.10	0.29	1.93	0.12	2.10	0.29	2.02	0.21	2.10	0.29	1.90	0.09	2.09	0.28		
2	5.85	6.29	0.44	6.16	0.31	6.25	0.40	6.19	0.34	6.36	0.51	6.20	0.35	6.33	0.48	6.15	0.30	6.29	0.44	6.20	0.35	6.33	0.48	6.18	0.33	6.36	0.51	6.18	0.33	6.36	0.51	6.18	0.33	6.14	0.29	6.18	0.33	6.29	0.44	6.20	0.35		
3	6.15	6.55	0.40	6.41	0.26	6.42	0.27	6.35	0.20	6.53	0.38	6.35	0.20	6.50	0.35	6.30	0.15	6.49	0.34	6.39	0.24	6.52	0.37	6.35	0.20	6.58	0.43	6.38	0.23	6.58	0.43	6.38	0.23	6.35	0.20	6.35	0.20	6.49	0.34	6.39	0.24		
4	6.37	6.61	0.24	6.46	0.09	7.08	0.71	6.96	0.59	6.98	0.61	6.76	0.39	7.29	0.92	7.03	0.66	7.11	0.74	6.97	0.60	7.14	0.77	6.93	0.56	6.84	0.47	6.63	0.26	6.84	0.47	6.63	0.26	6.59	0.22	6.93	0.56	7.11	0.74	6.97	0.60		
5	6.63	6.67	0.04	6.52	0.11	6.35	0.28	6.28	0.35	6.66	0.03	6.48	0.15	6.72	0.09	6.51	0.12	6.43	0.20	6.33	0.30	6.69	0.06	6.51	0.12	6.70	0.07	6.49	0.14	6.70	0.07	6.49	0.14	6.46	0.17	6.51	0.12	6.43	0.20	6.33	0.30		
7	4.74	4.97	0.23	4.93	0.19	4.47	0.27	4.53	0.21	4.68	0.06	4.66	0.08	4.40	0.34	4.40	0.34	4.51	0.23	4.54	0.20	4.34	0.40	4.34	0.40	5.00	0.26	4.93	0.19	5.00	0.26	4.93	0.19	4.88	0.14	4.34	0.40	4.51	0.23	4.54	0.20		
8	3.94	3.23	0.71	3.29	0.65	3.38	0.56	3.50	0.44	3.24	0.70	3.36	0.58	3.39	0.55	3.47	0.47	3.37	0.57	3.47	0.47	3.36	0.58	3.44	0.50	3.32	0.62	3.38	0.56	3.32	0.62	3.38	0.56	3.31	0.63	3.44	0.50	3.37	0.57	3.47	0.47		
10	3.07	2.63	0.44	2.73	0.34	2.19	0.88	2.39	0.68	2.26	0.81	2.46	0.61	2.27	0.80	2.46	0.61	2.56	0.51	2.72	0.35	2.53	0.54	2.68	0.39	2.56	0.51	2.68	0.39	2.56	0.51	2.68	0.39	2.61	0.46	2.68	0.39	2.56	0.51	2.72	0.35		
11	1.93	1.54	0.39	1.71	0.22	1.41	0.52	1.66	0.27	1.46	0.47	1.73	0.20	1.59	0.34	1.84	0.09	1.51	0.42	1.73	0.20	1.56	0.37	1.79	0.14	1.56	0.37	1.76	0.17	1.56	0.37	1.76	0.17	1.67	0.26	1.79	0.14	1.51	0.42	1.73	0.20		
11	3.88	3.58	0.30	3.62	0.26	3.98	0.10	4.07	0.19	3.79	0.09	3.85	0.03	3.78	0.10	3.83	0.05	3.57	0.31	3.66	0.22	3.63	0.25	3.69	0.19	3.63	0.25	3.66	0.22	3.63	0.25	3.66	0.22	3.60	0.28	3.69	0.19	3.57	0.31	3.66	0.22		
13	1.36	1.36	0.00	1.53	0.17	1.33	0.03	1.58	0.22	1.32	0.04	1.60	0.24	1.38	0.02	1.65	0.29	1.34	0.02	1.57	0.21	1.40	0.04	1.65	0.29	1.38	0.02	1.59	0.23	1.38	0.02	1.59	0.23	1.50	0.14	1.65	0.29	1.34	0.02	1.57	0.21		
14	1.14	1.34	0.20	1.51	0.37	1.31	0.17	1.56	0.42	1.21	0.07	1.50	0.36	1.22	0.08	1.51	0.37	1.29	0.15	1.53	0.39	1.22	0.08	1.48	0.34	1.24	0.10	1.46	0.32	1.24	0.10	1.46	0.32	1.38	0.24	1.48	0.34	1.29	0.15	1.53	0.39		
15	4.6	4.81	0.21	4.78	0.18	4.56	0.04	4.60	0.00	4.55	0.05	4.55	0.05	4.61	0.01	4.59	0.01	4.58	0.02	4.60	0.00	4.68	0.08	4.66	0.06	4.64	0.04	4.59	0.01	4.64	0.04	4.59	0.01	4.54	0.06	4.66	0.06	4.58	0.02	4.60	0.00		
17	4.46	4.38	0.08	4.37	0.09	4.20	0.26	4.27	0.19	4.37	0.09	4.39		4.25	0.21	4.26	0.20	4.26	0.20	4.31	0.15	4.26	0.20	4.27	0.19	4.44	0.02	4.41	0.05	4.44	0.02	4.41	0.05	4.36	0.10	4.27	0.19	4.26	0.20	4.31	0.15		
17	4.37	4.21	0.16	4.21	0.16	4.19	0.18	4.26	0.11	4.20	0.17	4.23	0.14	4.15	0.22	4.17	0.20	4.15	0.22	4.20	0.17	4.21	0.16	4.23	0.14	4.06	0.31	4.06	0.31	4.06	0.31	4.06	0.31	4.00	0.37	4.23	0.14	4.15	0.22	4.20	0.17		
R ²		0.98779		0.98779		0.98147		0.98147		0.98500		0.98500		0.98262		0.98262		0.98509		0.98509		0.98526		0.98526		0.98779		0.98779		0.98779		0.98779		0.98779		0.98526		0.98509		0.98509			
MAE		0.26		0.24		0.32		0.30		0.28		0.27		0.31		0.28		0.30		0.28		0.30		0.27		0.27		0.25		0.27		0.25		0.27		0.25		0.27		0.30		0.28	

Table S22. Comparison of ¹³C NMR data of compound **8** and calculated ¹H NMR data of 10 possible isomers of **8** in CDCl₃.

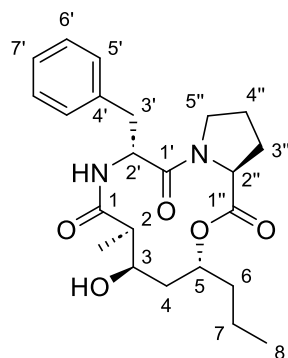


N°	Exp	8_1				8_2				8_3				8_4				8_5				8_6				8_7				8_8				8_9				8_10			
		unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ	unscaled	Δ	scaled	Δ				
1	18,6	21,0	2,4	23,1	4,5	21,0	2,4	22,6	4,0	21,1	2,5	23,0	4,4	21,1	2,5	22,4	3,8	21,0	2,4	22,2	3,6	20,9	2,3	21,8	3,2	21,0	2,4	22,3	3,7	21,0	2,4	22,3	3,7	20,9	2,3	21,8	3,2	21,0	2,4	22,2	3,6
2	132,5	133,4	0,9	136,9	4,4	133,3	0,8	135,5	3,0	134,0	1,5	137,0	4,5	134,7	2,2	136,2	3,7	133,4	0,9	135,8	3,3	133,8	1,3	135,7	3,2	134,9	2,4	138,4	5,9	134,9	2,4	138,4	5,9	133,8	1,3	135,7	3,2	133,4	0,9	135,8	3,3
3	132,2	129,2	3,0	132,6	0,4	130,1	2,1	132,4	0,2	129,3	2,9	132,3	0,1	130,0	2,2	131,5	0,7	129,7	2,5	132,1	0,1	129,2	3,0	131,1	1,1	128,9	3,3	132,2	0,0	128,9	3,3	132,2	0,0	129,2	3,0	131,1	1,1	129,7	2,5	132,1	0,1
4	124,4	128,7	4,3	132,1	7,7	133,3	8,9	135,6	11,2	132,6	8,2	135,6	11,2	135,7	11,3	137,2	12,8	134,3	9,9	136,8	12,4	136,6	12,2	138,5	14,1	131,0	6,6	134,4	10,0	131,0	6,6	134,4	10,0	136,6	12,2	138,5	14,1	134,3	9,9	136,8	12,4
5	133,8	123,1	10,7	126,4	7,4	122,2	11,6	124,4	9,4	122,1	11,7	125,0	8,8	123,8	10,0	125,3	8,5	121,9	11,9	124,3	9,5	123,5	10,3	125,3	8,5	122,3	11,5	125,5	8,3	122,3	11,5	125,5	8,3	123,5	10,3	125,3	8,5	121,9	11,9	124,3	9,5
6	132	133,4	1,4	136,9	4,9	136,9	4,9	139,1	7,1	135,1	3,1	138,1	6,1	139,4	7,4	140,9	8,9	136,1	4,1	138,6	6,6	138,3	6,3	140,3	8,3	134,6	2,6	138,1	6,1	134,6	2,6	138,1	6,1	138,3	6,3	140,3	8,3	136,1	4,1	138,6	6,6
7	66,6	68,0	1,4	70,7	4,1	70,7	4,1	72,5	5,9	68,2	1,6	70,6	4,0	71,0	4,4	72,4	5,8	70,6	4,0	72,3	5,7	71,2	4,6	72,5	5,9	67,2	0,6	69,4	2,8	67,2	0,6	69,4	2,8	71,2	4,6	72,5	5,9	70,6	4,0	72,3	5,7
8	76,3	58,8	11,5	61,4	8,9	63,7	6,6	65,5	4,8	63,7	6,6	66,1	4,2	65,1	5,2	66,5	3,8	62,2	8,1	63,9	6,4	65,4	4,9	66,7	3,6	63,8	6,5	65,9	4,4	63,8	6,5	65,9	4,4	65,4	4,9	66,7	3,6	62,2	8,1	63,9	6,4
9	80,2	60,8	19,4	63,3	16,9	63,4	16,8	65,2	15,0	58,8	21,4	61,1	19,1	62,5	17,7	63,9	16,3	62,6	17,6	64,3	15,9	60,9	19,3	62,1	18,1	56,6	23,6	58,5	21,7	56,6	23,6	58,5	21,7	60,9	19,3	62,1	18,1	62,6	17,6	64,3	15,9
10	35,1	35,9	0,8	38,2	3,1	38,5	3,4	40,1	5,0	38,3	3,2	40,4	5,3	38,4	3,3	39,8	4,7	38,3	1,2	37,7	2,6	37,9	2,8	39,0	3,9	37,5	2,4	39,1	4,0	37,5	2,4	39,1	4,0	37,9	2,8	39,0	3,9	36,3	1,2	37,7	2,6
11	84,6	76,4	8,2	79,2	5,4	75,6	9,0	77,6	7,0	76,9	7,7	79,4	5,2	76,4	8,2	77,8	6,8	76,5	8,1	78,4	6,2	76,2	8,4	77,6	7,0	76,7	7,9	79,1	5,5	76,7	7,9	79,1	5,5	76,2	8,4	77,6	7,0	76,5	8,1	78,4	6,2
12	72,3	82,2	9,9	85,1	12,8	81,9	9,6	83,8	11,5	80,8	8,5	83,3	11,0	80,4	8,1	81,8	9,5	82,3	10,0	84,2	11,9	80,6	8,3	82,0	9,7	81,4	9,1	83,8	11,5	81,4	9,1	83,8	11,5	80,6	8,3	82,0	9,7	82,3	10,0	84,2	11,9
13	27,4	26,9	0,5	29,0	1,6	28,6	1,2	30,2	2,8	16,3	11,1	18,3	9,1	16,4	11,0	17,7	9,7	22,0	5,4	23,2	4,2	26,6	0,8	27,5	0,1	22,4	5,0	23,7	3,7	22,4	5,0	23,7	3,7	26,6	0,8	27,5	0,1	22,0	5,4	23,2	4,2
14	26,2	22,0	4,2	24,2	2,0	15,9	10,3	17,5	8,7	28,5	2,3	30,5	4,3	28,4	2,2	29,7	3,5	26,9	0,7	28,2	2,0	22,3	3,9	23,2	3,0	26,8	0,6	28,2	2,0	26,8	0,6	28,2	2,0	22,3	3,9	23,2	3,0	26,9	0,7	28,2	2,0
15	87,1	74,6	12,5	77,3	9,8	74,8	12,3	76,7	10,4	73,5	13,6	76,0	11,1	74,8	12,3	76,2	10,9	74,9	12,2	76,7	10,4	73,8	13,3	75,1	12,0	75,3	11,8	77,6	9,5	75,3	11,8	77,6	9,5	73,8	13,3	75,1	12,0	74,9	12,2	76,7	10,4
16	134,7	134,3	0,4	137,8	3,1	131,6	3,1	133,8	0,9	131,8	2,9	134,8	0,1	129,1	5,6	130,6	4,1	131,9	2,8	134,4	0,3	130,7	4,0	132,5	2,2	131,4	3,3	134,9	0,2	131,4	3,3	134,9	0,2	130,7	4,0	132,5	2,2	131,9	2,8	134,4	0,3
17	60,3	61,4	1,1	64,0	3,7	63,8	3,5	65,6	5,3	64,3	4,0	66,7	6,4	66,9	6,6	68,3	8,0	63,3	3,0	65,0	4,7	66,1	5,8	67,4	7,1	65,1	4,8	67,3	7,0	65,1	4,8	67,3	7,0	66,1	5,8	67,4	7,1	63,3	3,0	65,0	4,7
R²		0,98457		0,98457		0,98266		0,98266		0,98061		0,98061		0,98056		0,98056		0,98305		0,98305		0,98091		0,98091		0,98119		0,98119		0,98119		0,98119		0,98091		0,98091		0,98305		0,98305	
MAE		5,46		5,93		6,48		6,60		6,62		6,76		7,08		7,16		6,16		6,23		6,57		6,53		6,15		6,25		6,15		6,25		6,57		6,53					

Functional	Solvent?		Basis Set		Type of Data					
B3LYP	PCM		6-31+G(d,p)		Unscaled Shifts					
	Isomer 1	Isomer 2	Isomer 3	Isomer 4	Isomer 5	Isomer 6	Isomer 7	Isomer 8	Isomer 9	Isomer 10
sDP4+ (H data)	36,91%	1,12%	10,41%	0,79%	0,17%	1,05%	16,45%	16,45%	16,45%	0,17%
sDP4+ (C data)	93,25%	0,00%	0,00%	0,00%	0,80%	0,04%	2,53%	2,53%	0,04%	0,80%
sDP4+ (all data)	97,61%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	1,18%	1,18%	0,02%	0,00%
uDP4+ (H data)	21,31%	0,90%	19,84%	1,10%	0,99%	2,12%	16,98%	16,98%	18,80%	0,99%
uDP4+ (C data)	9,02%	20,24%	12,11%	0,67%	11,73%	5,12%	12,12%	12,12%	5,12%	11,73%
uDP4+ (all data)	19,35%	1,83%	24,19%	0,07%	1,17%	1,09%	20,72%	20,72%	9,70%	1,17%
DP4+ (H data)	42,16%	0,05%	11,07%	0,05%	0,01%	0,12%	14,98%	14,98%	16,58%	0,01%
DP4+ (C data)	91,25%	0,01%	0,00%	0,00%	1,02%	0,02%	3,32%	3,32%	0,02%	1,02%
DP4+ (all data)	97,47%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	1,26%	1,26%	0,01%	0,00%

Figure S55. DP4+ probability analysis for the determination of the absolute configuration of **8**.

Table S23. ^1H and ^{13}C NMR (700 MHz) data of xylacremolide B (**9**) in CDCl_3 .^a



N°	δ_{C}	δ_{H}
1	174.3	
2	48.1	2.64 qd (6.7, 3.0)
3	68.5	4.21 dd (6.0, 3.0)
4	34.2	1.92 m, 1.57 dd (6.7, 3.0)
5	74.9	4.80 ddt (8.6, 6.0, 3.0)
6	33.1	1.81 m, 1.65 m
7	20.0	1.39 m, 1.30 m
8	14.8	0.91 m
2-Me	7.3	1.10 d (6.7)
1'	171.3	
2'	52.8	5.0 td (10.2, 5.8)
3'	36.5	3.14 m, 2.94 dd (13.1, 5.8)
4'	136.5	
5', 9'	129.0	7.30 m
6', 8'	129.0	7.22 m
7'	127.0	7.17 m
1''	170.3	
2''	58.1	4.75 d (7.1)
3''	27.6	2.31 m, 1.71 m
4''	23.5	1.71 m
5''	46.3	3.96 m, 2.80 m

^a Coupling constants (in parentheses) are in Hz.

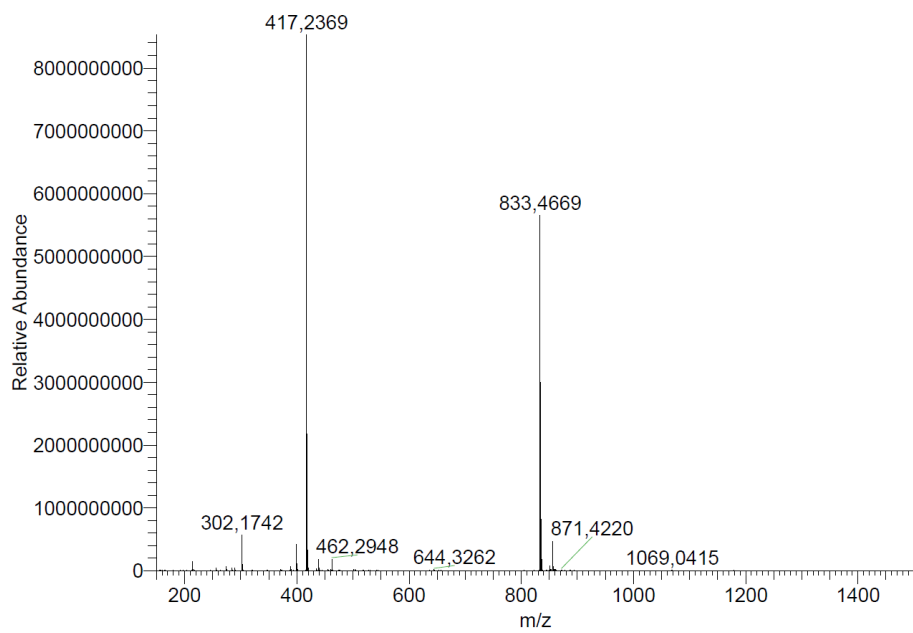


Figure S56. HR-ESIMS data of compound 9.

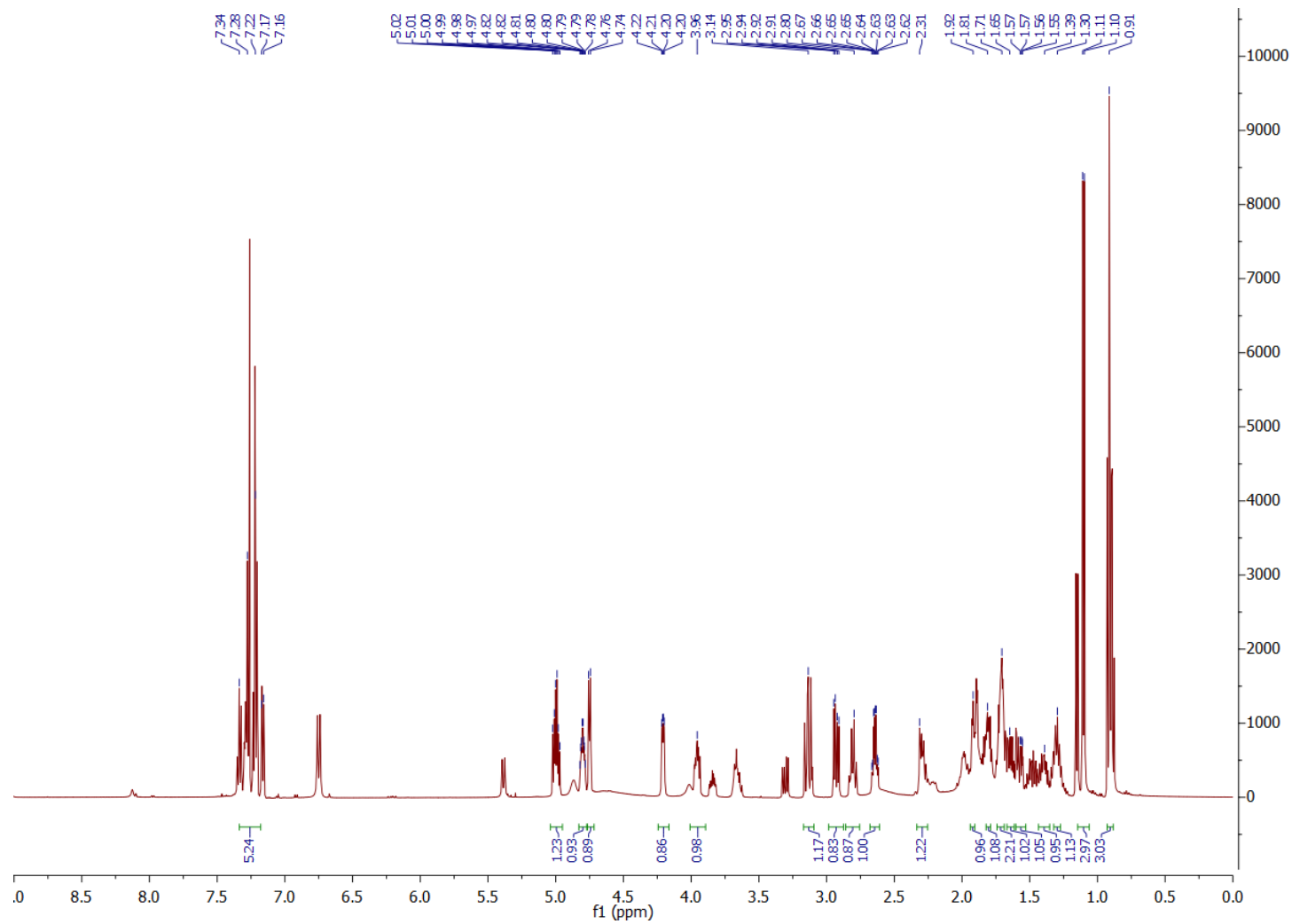


Figure S57. ¹H NMR spectrum of compound 9.

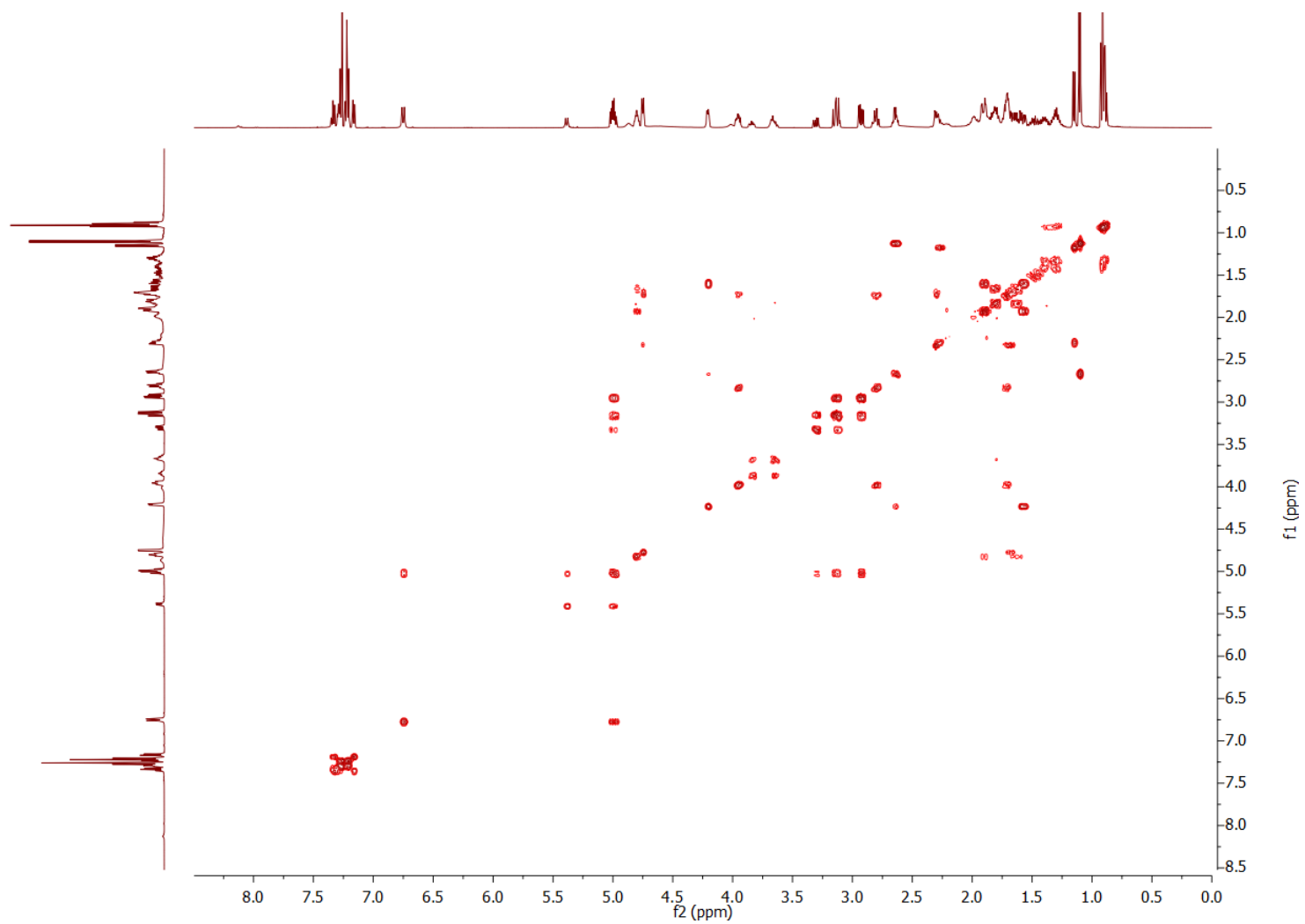


Figure S58. ^1H - ^1H COSY spectrum of compound 9.

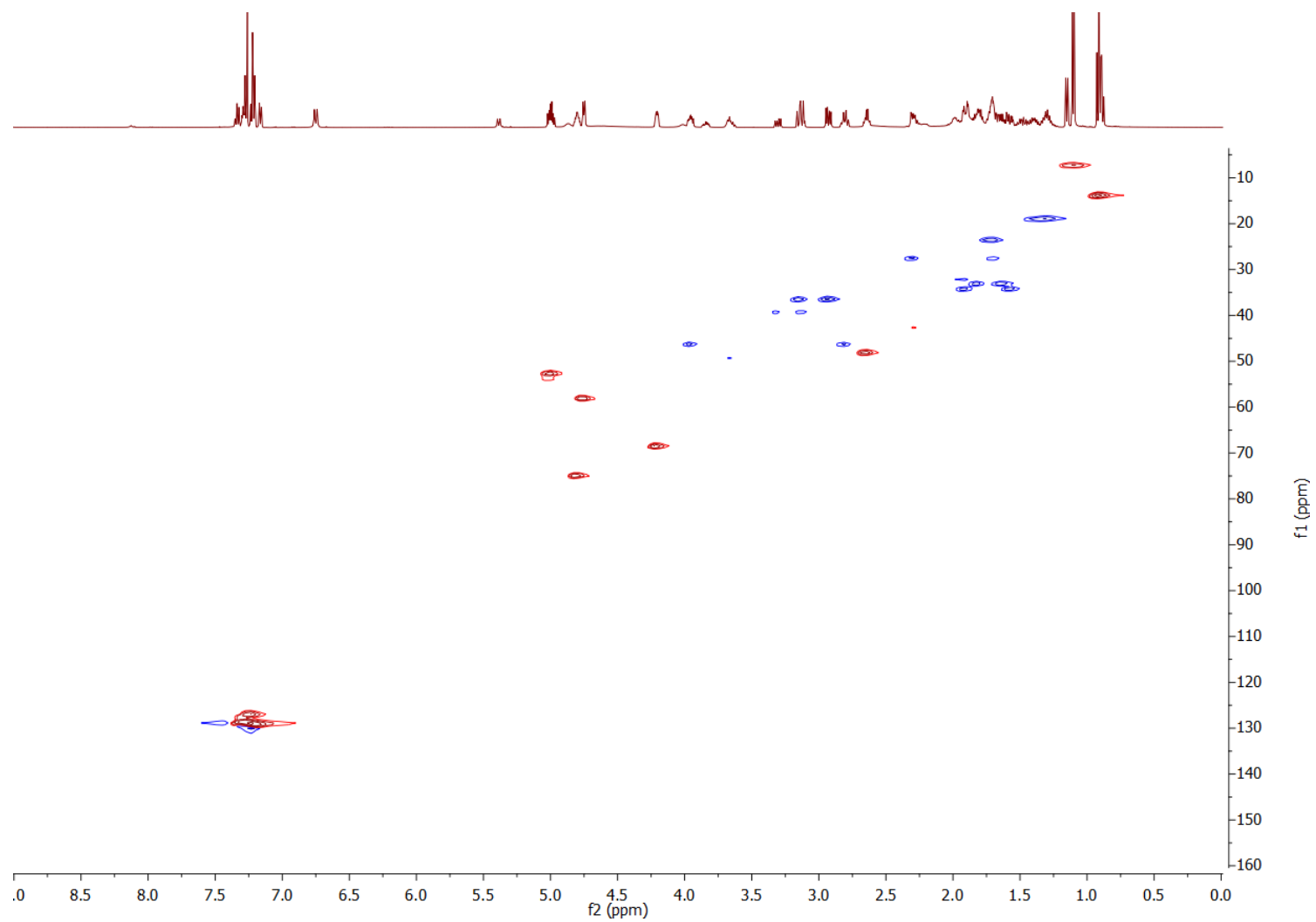


Figure S59. ^1H - ^{13}C HSQC spectrum of compound 9.

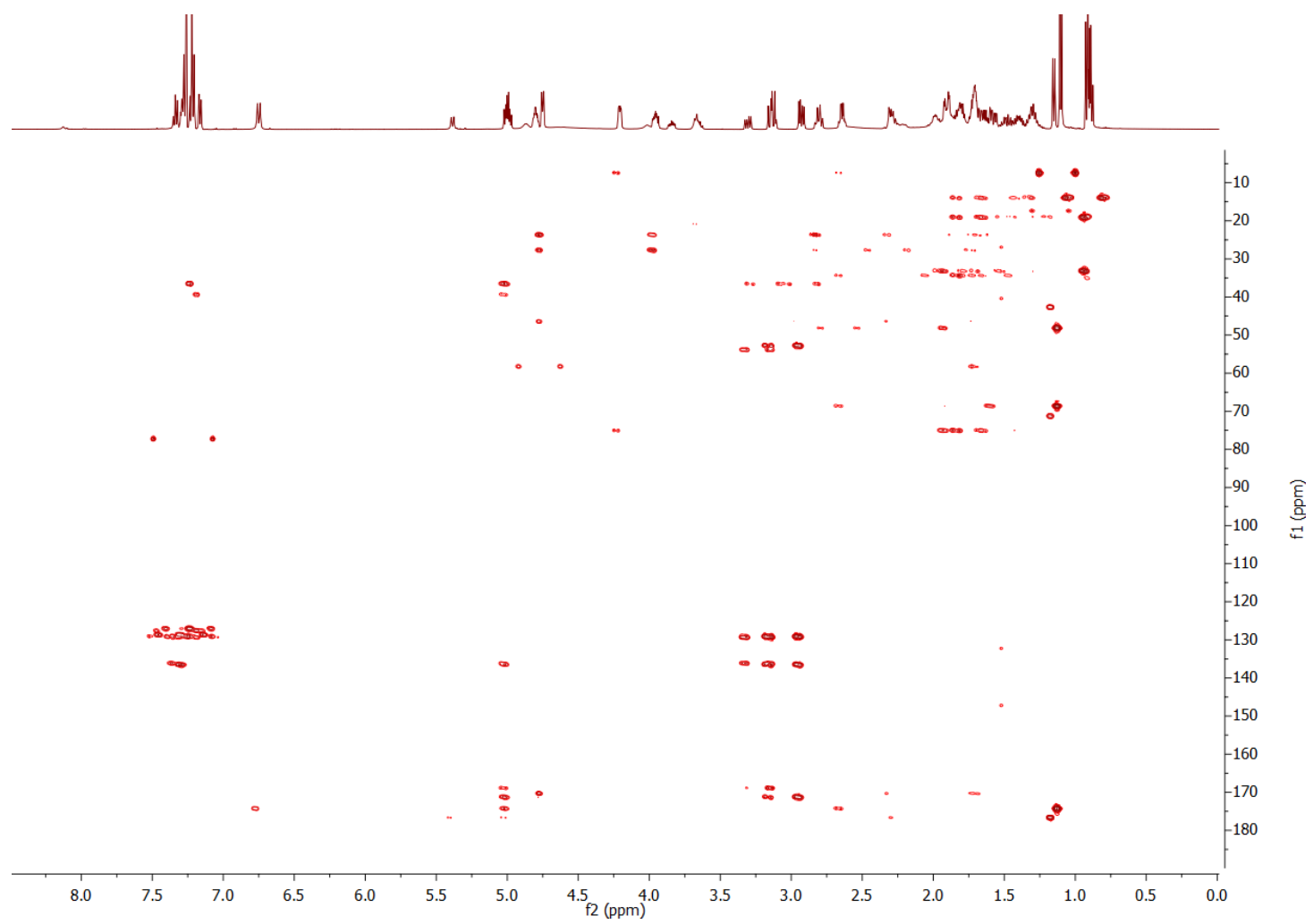


Figure S60. ^1H - ^{13}C HMBC spectrum of compound **9**.

Table S24. Crystallography data. Crystal data and structure refinement for compound **9**.

Identification code	sh5538_a	
Empirical formula	C ₂₃ H ₃₂ N ₂ O ₅	
Formula weight	416.50	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 9.2915(3) Å	a = 90°.
	b = 10.7976(3) Å	b = 90°.
	c = 22.0427(6) Å	g = 90°.
Volume	2211.45(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.251 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.088 mm ⁻¹	
F(000)	896	
Crystal size	0.200 x 0.060 x 0.060 mm ³	
Theta range for data collection	2.100 to 27.114°.	
Index ranges	-11<=h<=11, -13<=k<=13, -28<=l<=28	
Reflections collected	72893	
Independent reflections	4888 [R(int) = 0.0521]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7455 and 0.7063	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4888 / 2 / 279	
Goodness-of-fit on F ²	1.055	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0695	
R indices (all data)	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0718	
Absolute structure parameter	0.0(2)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.165 and -0.170 e.Å ⁻³	

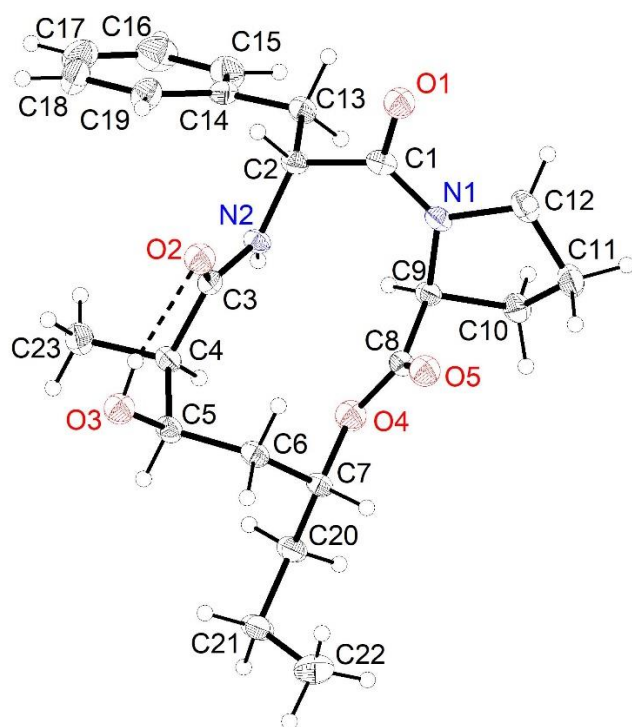


Figure S61. Refinement: All non H-atoms were located in the electron density maps and refined anisotropically. C-bound H atoms were placed in positions of optimized geometry and treated as riding atoms. Their isotropic displacement parameters were coupled to the corresponding carrier atoms by a factor of 1.2 (CH, CH₂) or 1.5 (CH₃). The O3 and N2 bonded H-atoms H3O and H2N were located in the electron density maps. Their positional parameters were refined using isotropic displacement parameters which were set at 1.2 (N2) and 1.5 (O3) times the U_{eq} value of the parent atoms. Restraints of 0.88(0.01) Å and 0.84(0.01) Å were used for the N-H and O-H bond lengths, respectively.

Table S25. *In silico* analysis of the *px* gene cluster within the genome of *Xylaria* sp. X802. Homologous biosynthetic gene clusters were identified from the genome of *Xylaria* sp. X802 (*Xylaria* sp. X802, NCBI Accession Nr: JAJFDH000000000) using the protein-protein BLAST (blastp) function of the NCBI. RNA-Seq data was mapped against the identified *px* gene cluster and expression levels were calculated using Geneious Prime 2021.0.3 (Biomatters, Ltd.).

<i>Xylaria</i> sp. X802			Predicted or verified function		Homologs (identities %/ similarities%)	
Protein	Size (aa)		<i>Aspergillus ruber</i> CBS 135680	<i>Trichoderma virens</i> Gv29-8	<i>Neurospora crassa</i> OR74A	Other <i>Xylariales</i>
PxA	2420	HR-PKS (KS_AT_DH_ER_KR_ACP)	FogA (62/75)	VirA (53/69)	SrdA (41/58)	ORY71075.1 (66/79)
PxB	273	Short-chain dehydrogenase / reductase	FogB (57/75)	VirB (46/61)	SrdC (49/69)	GAP88226.1 (67/82)
PxC	209	Cupin fold protein	FogC (60/76)	VirC (56/74)	SrdD (49/71)	RYC64331.1 (76/86)
PxD	291	Short-chain dehydrogenase / reductase	FogD (79/86)	VirD (68/80)	SrdE (66/76)	ORY71073.1 (82/90)
PxE	542	Cytochrome P450 monooxygenase	FogE (56/78)	VirE (55/73)	-	ORY71072.1 (69/86)
PxF	191	Cupin fold protein	-	-	SrdB (71/84)	ORY71067.1 (77/88)
PxG	729	FAD-dependent monooxygenase	-	-	SrdH (28/44)	GAP90730.1 (62/74)
PxH	430	Aromatic prenyltransferase	FogH (24/42)	-	-	RYC64352.1 (61/75)
PxI	519	FAD/FMN-dependent dehydrogenase	FogF (27/44)	VirI (48/66)	SrdI (27/47)	RYC64351.1 (65/80)
PxJ	274	Short-chain dehydrogenase / reductase	-	VirK (55/71)	-	TRX89882.1 (73/88)
PxK	474	Fungal transcription factor	-	-	-	TRX89881.1 (60/74)
PxL	574	MFS transporter	-	-	-	RYC56959.1 (72/85)
PxM	601	Fungal transcription factor	-	-	-	GAP88230.2 (54/68)
PxN	321	Phosphopantetheinyl transferase	-	-	-	TRX98604.1 (79/88)
PxO	343	Thioesterase	-	-	-	GAP92521.2 (81/87)

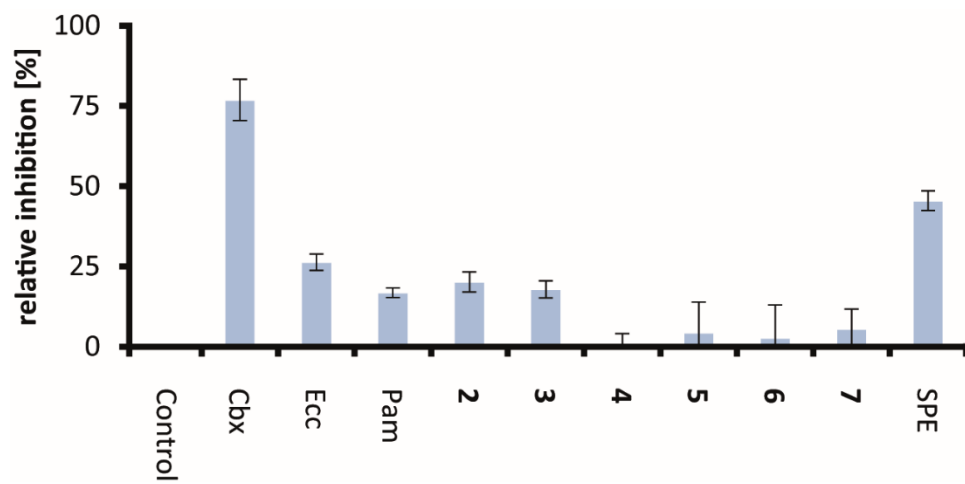


Figure S62. Antifungal activity assay of 2-7 against *Aspergillus nidulans* RMS011 (n = 3).

Supplementary references

1. Ciavatta, M. L. *et al.* Cytosporin-related compounds from the marine-derived fungus *Eutypella scoparia*. *Tetrahedron* **64**, 5365–5369 (2008).
2. Rivera-Chávez, J. *et al.* Cuautepetalorin, a 7,8-Dihydrochromene–Oxoisochromane Adduct Bearing a Hexacyclic Scaffold from *Pestalotiopsis* sp. IQ-011. *Org. Lett.* **21**, 3558–3562 (2019).