

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, XXI¹⁾

Über die Inhaltsstoffe von *Anona squamosa* L.

Ferdinand Bohlmann* und Nagabhushan Rao

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 30. Oktober 1972

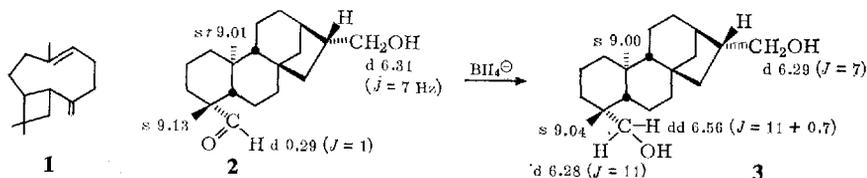
Der Wurzelextrakt von *Anona squamosa* L. enthält neben β -Caryophyllen (**1**) fünf neue Diterpene (**2**, **4**, **5**, **6** und **7**), deren Strukturen geklärt werden. In allen Fällen handelt es sich um Derivate des Kaurans.

Naturally Occuring Terpene Derivatives, XXI¹⁾

On the Constituents of *Anona Squamosa* L.

The root extract of *Anona squamosa* L. contains besides β -caryophyllen (**1**) five new diterpenes (**2**, **4**, **5**, **6**, and **7**), their structures being elucidated. All compounds are derivatives of kaurane.

Der in Indien heimische Strauch *Anona squamosa* L. ist chemisch noch nicht eingehender untersucht worden. Der Wurzelextrakt enthält größere Mengen β -Caryophyllen (**1**) sowie mehrere Diterpene. Die stark polaren Anteile ergeben nach chromatographischer Auftrennung Kristalle mit der Summenformel $C_{20}H_{32}O_2$. Nach dem IR-Spektrum handelt es sich um einen Hydroxyaldehyd (3615 bzw. 2720 und 1720 cm^{-1}). Das NMR-Spektrum bestätigt dieses [Dublett bei τ 0.29 ($J = 1\text{ Hz}$) (**1**)], und ein Dublett bei τ 6.31 ($J = 7$) (**2**) zeigt, daß es sich um einen primären Alkohol handelt, dessen CH_2 -Gruppe mit einem nachbarständigen Proton koppelt. Zwei Singulets bei τ 9.01 (**3**) und 9.13 (**3**) sind zweifellos quartären C-Methylgruppen zuzuordnen. Die linksdrehenden Kristalle geben mit Boranat ein Diol, das in allen Eigenschaften mit Kauran-17,19-diol (**3**)²⁾ übereinstimmt. Demnach muß dem neuen Diterpen die Struktur **2** zukommen:



1) XX. Mitteil.: F. Bohlmann, G. Weickgenannt und C. Zdero, Chem. Ber. 106, 826 (1973), vorstehend.

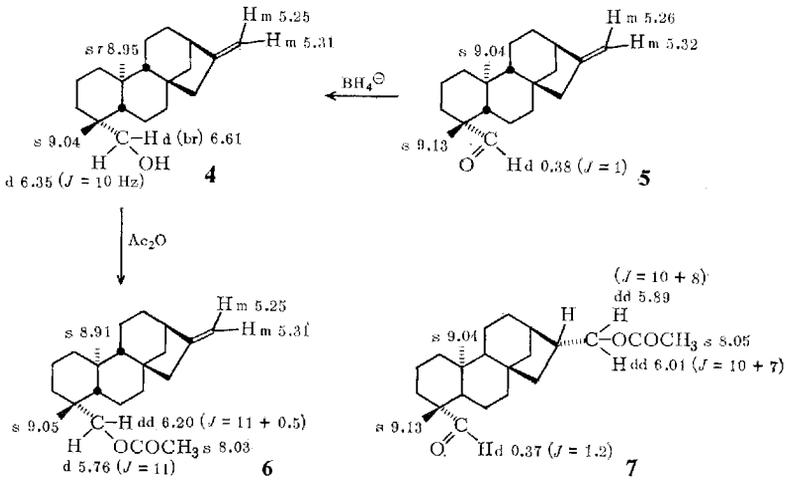
2) C. A. Hendrick und P. R. Jefferies, Aust. J. Chem. 17, 915 (1964).

Das beobachtete Dublett für das Aldehydproton bestätigt noch einmal die α -Position dieser Funktion, da nur in dieser Stellung eine long range-Kopplung (W-Anordnung) möglich ist.

Etwas weniger polar als **2** ist ein weiteres Diterpen, das die Summenformel $C_{20}H_{32}O$ besitzt. Wiederum handelt es sich um einen primären Alkohol (IR: 3640 cm^{-1}). Im NMR-Spektrum beobachtet man die typischen Signale für eine $\text{C}=\text{CH}_2$ -Gruppe [$m\tau$ 5.25 (1) und 5.31 (1)] sowie zwei Dubletts [$d\tau$ 6.35 ($J = 10\text{ Hz}$) (1) und d (br) 6.61 ($J = 10$) (1)], die zweifellos den nicht äquivalenten H-Atomen einer quartären CH_2OH -Gruppe zuzuordnen sind. Das eine Dublett zeigt eine long range-Kopplung, was auf eine relativ starre Konformation der CH_2OH -Gruppe hindeutet.

Zwei Singulets bei τ 9.04 und 8.95 sind wiederum quartären C-Methylgruppen zuzuordnen. Alle Daten sind nur vereinbar mit der Struktur **4**. Damit im Einklang steht auch das Massenspektrum, das den durch Abspaltung von CH_2OH entstehenden Basispeak bei m/e 257 aufweist.

Die unpolaren Anteile des Wurzelextraktes enthalten zwei weitere Diterpene, deren Strukturen aus den spektroskopischen Daten und durch chemische Umwandlungen eindeutig zugeordnet werden können. Ein kristallisierter Aldehyd gibt mit Boranat **4**, so daß ihm die Struktur **5** zukommen muß. Bei der zweiten Substanz handelt es sich um ein Acetat (IR: $1745, 1250\text{ cm}^{-1}$), das man auch durch Acetylierung von **4** erhält, so daß das Acetat die Struktur **6** besitzen muß:



Im Anschluß an **5** und **6** eluiert man ein öliges Diterpen der Summenformel $C_{22}H_{34}O_3$. IR- und NMR-Spektrum lassen sofort erkennen, daß es sich um ein Aldehyd-acetat handelt, dem aufgrund der NMR-Signale nur die Struktur **7** zugeordnet werden kann.

Kauran-Derivate sind bisher nicht aus *Anonaceen* isoliert worden. Häufig scheinen sie dagegen in *Euphorbiaceen* vorzukommen^{2,3}. Ob das Vorkommen von derartigen Diterpenen von taxonomischer Bedeutung ist, muß vorläufig offen gelassen werden, da noch zu wenig Material vorliegt.

³) P. R. Jefferies und T. G. Payne, Aust. J. Chem. **18**, 1441 (1965).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herr Dr. Nagabhushan Rao dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren in CCl_4 wurden im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CDCl_3 bzw. CCl_4 im Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) und die Massenspektren im Varian MAT-CH 7 bzw. im MS 9 der Firma AEI (Direkteinlaß) aufgenommen. Für die chromatographischen Trennungen verwandte man Äther/Petroläther (Sdp. $50-60^\circ$) (=Ä/PÄ)-Gemische. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt, sie sind unkorrigiert. Die Analysen verdanken wir unserer Mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass. Die Drehungen in CHCl_3 wurden im Perkin-Elmer-Polarimeter gemessen.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Anona squamosa L.: 1 kg zerkleinerte Wurzeln extrahierte man mit Ä/PÄ (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer). Mit Petroläther isolierte man 2 g **1** und mit Ä/PÄ (1 : 10) ein Gemisch von **5** und **6**, das auch durch Dünnschichtchromatographie nur z.T. trennbar war. Daher wurde die eine Hälfte mit NaBH_4 in CH_3OH reduziert. Das Reaktionsprodukt ergab nach DC (Ä/PÄ 1 : 1) 20 mg **6** und 40 mg **4**. Die andere Hälfte erwärmte man in 3 ml CH_3OH 10 min mit 1 ml 2 N KOH auf 50° . Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und trennte den Eindampfrückstand durch DC (Ä/PÄ 1 : 1). Man erhielt 40 mg **5** und 20 mg **4**. Die im Anschluß an **5** und **6** eluierte Fraktion ergab nach DC (Ä/PÄ 1 : 3) 50 mg **7**. Die mit Ä/PÄ (1 : 1) eluierten Anteile ergaben nach DC (Ä/PÄ 1 : 1) 100 mg **4**. Schließlich erhielt man aus den Äthereluat durch Kristallisation 200 mg **2**.

17-Hydroxy-19-kauranal (2): Farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 148° . — IR: OH 3615, 3350; CHO 2720, 1720 cm^{-1} . — MS: M^+ *m/e* 304 (15%); — H_2O 286 (13); — CH_2O 274 (42); $\text{C}_9\text{H}_{15}^+$ 123 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ}^{\text{D}} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-45.4 \quad -46.3 \quad -50.8 \quad -68.2^\circ} \quad (c = 2.18)$$

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (304.5) Ber. C 78.88 H 10.60 Gef. C 79.28 H 10.65

20 mg **2** in 3 ml CH_3OH reduzierte man mit 50 mg NaBH_4 . Nach Zugabe von verd. Schwefelsäure nahm man in Äther auf und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Ä/PÄ, farblose Kristalle, Schmp. 180° , Ausb. 90% **3** (Drehung, IR- und NMR-Daten übereinstimmend mit den Literaturdaten²⁾).

Kauren-19-ol (4): Farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 139° . — IR: OH 3640, 3420; $\text{C}=\text{CH}_2$ 890 cm^{-1} . — MS: M^+ *m/e* 288 (90%); — CH_3 273 (24); — CH_2OH 257 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ}^{\text{D}} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 365 \text{ nm}}{-71.1 \quad -73.9 \quad -83.5 \quad -139 \quad -218^\circ} \quad (c = 0.88)$$

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ (288.5) Ber. C 83.16 H 11.18 Gef. C 82.46 H 11.23

20 mg **4** erwärmte man 2 h in 2 ml Acetanhydrid auf 80° . Nach Abdampfen des Anhydrids erhielt man nach DC in 82proz. Ausb. **6**, identisch mit natürlichem Material.

Kauren-19-al (5): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 113.6° . — IR: CHO 2720, 1730; $\text{C}=\text{CH}_2$ 890 cm^{-1} . — MS: M^+ *m/e* 286 (100%); — CH_3 271 (12); — CHO 257 (37); 271 — CO 243 (61).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 365 \text{ nm}}{-84.2 \quad -87 \quad -97.5 \quad -149.5 \quad -176.5^{\circ}} \quad (c = 1.05)$$

$C_{20}H_{30}O$ (286.4) Ber. C 83.84 H 10.55 Gef. C 83.49 H 10.59

Kauren-19-yl-acetat (6): Farbloses Öl. — IR: OAc 1745, 1250; C=CH₂ 890 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 330.259 (ber. für C₂₂H₃₄O₂ 330.259) (14 %); — CH₃ 315 (3); — COCH₃ 287 (2); — AcOH 270 (5); CH₃CO⁺ 43 (100).

17-Acetoxy-19-kauranal (7): Farbloses Öl. — IR: CHO 2716, 1728; OAc 1745, 1250 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 346.253 (1.5 %) (ber. für C₂₂H₃₄O₃ 346.253); — CHO 317 (7); — CH₃CO 303 (1); — AcOH 286 (8); — CH₂OAc 273 (2); 286 — CHO 257 (6); CH₃CO⁺ 43 (100).

20 mg 7 in 3 ml CH₃OH erwärmte man 10 min mit 1 ml 2 N KOH auf 50°. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf. Der Eindampfrückstand ergab nach DC (Ä/PÄ 1:1) in 75proz. Ausb. 2, identisch mit natürlichem Material.

[400/72]