

Inhaltsstoffe der Cneoraceen, I¹⁾

Untersuchung von *Cneorum tricoccum*²⁾

Albert Mondon* und Ulrich Schwarzmaier

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,
D-2300 Kiel, Olshausenstr. 40–60

Eingegangen am 11. September 1974

Cneorum-Wachs enthält als Hauptbestandteile n-Hentriacontan (1), 1-n-Octacosanol (2) und Arachinsäure-n-octacosanylester (4). Nachgewiesen sind Lupeon (5), Lupeol (6), β -Sito-sterol (7), Rutin und die für die chemotaxonomische Zuordnung wichtigen Chromone 8 und 11, deren Vorkommen auch für *C. pulverulentum* gesichert ist. Typisch für beide *Cneorum*-Spezies ist das Auftreten von Sesterterpenen, das für Phanerogamen neuartig ist.

Extractives from *Cneoraceae*, I¹⁾

Chemical Studies of *Cneorum tricoccum*²⁾

Cneorum wax contains as main constituents n-hentriacontane (1), 1-n-octacosanol (2), and arachidic acid n-octacosanyl ester (4). In addition, lupeone (5), lupeol (6), β -sitosterol (7), rutin, and the chromones 8 and 11 have been detected. 8 and 11, which occur also in *C. pulverulentum*, are important for the chemotaxonomic allocation. The occurrence of sesterterpenes, novel for phanerogames, is a characteristic feature of both *Cneorum* species.

Der Zwergölbaum, *Cneorum tricoccum* L., auch spanischer Zeiland genannt, ist ein Strauch des westmediterranen Gebietes mit immergrünen Blättern von stark aromatischem Geruch und schwach bitterem Geschmack. Nach älteren Angaben³⁾ werden die Blätter und Früchte in der Volksmedizin als Abführmittel verwendet. Die Verbreitung ist auf bestimmte Küstenregionen Spaniens, Frankreichs, Italiens und die westlichen Mittelmeerinseln, die Balearen und Sardinien beschränkt⁴⁾. Nach Engler⁵⁾ gehört die Pflanze zur Familie der *Cneoraceae*, die noch zwei weitere Arten, *C. pulverulentum* (Vent.)⁶⁾ auf den Kanarischen Inseln und *C. trimerum* (Urban) auf

1) Die Anregung zur chemischen Bearbeitung der Cneoraceen verdankt A. Mondon dem begeisterten Forscher und Kenner der Kanarischen Flora, Herrn Stud.-Rat W. Daebel, Kappeln/Schlei.

2) Das Referat der Chemical Abstracts: Chromones of *Cneorum tricoccum*, A. G. González, B. M. Fraga und R. Torres, An. Quim. 70, 91 (1974) [C. A. 80, 130490x (1974)], veranlaßt uns, mit der Veröffentlichung unserer Ergebnisse auf dem gleichen Arbeitsgebiet zu beginnen.

3) Brockhaus Konversations-Lexikon, Bd. 4, S. 332, F. A. Brockhaus, Leipzig 1908.

4) G. Colom, El Medio Y La Vida En Las Baleares, S. 132, Graficas Miramar, Palma de Mallorca 1964.

5) H. Melchior in A. Engler's, Syllabus der Pflanzenfamilien, 12. Aufl., Bd. 2, S. 266, Gebrüder Borntraeger, Berlin-Nicolassee 1964.

6) *C. pulv.* der Kanaren wird auch *Neochamaelea pulv.* benannt, vgl.^{7,8)}

Kuba umfaßt. Die Verwandtschaftsverhältnisse der Familie sind unsicher^{7,8)}, daher soll die Erforschung der Inhaltsstoffe zur Klärung der botanischen Fragen beitragen.

Unsere 1969 begonnenen Arbeiten über *C. pulverulentum* der Kanarischen Inseln⁹⁾ gaben Anlaß, auch die im Mittelmeergebiet heimische *C. tricoccum* in die Untersuchungen einzubeziehen.

Nach *Hultin*¹⁰⁾ soll *C. tricoccum* Alkaloide enthalten, doch konnten wir den Befund nicht bestätigen. In dem oben zitierten Werk werden von *Gibbs* einige allgerneine Testreaktionen zur Chemie der Cneoraceen angegeben¹¹⁾.

Für die folgenden Untersuchungen wurden die gepulverten Blätter zuerst mit Benzol und danach mit Methanol erschöpfend ausgezogen. Den dunkelgrünen Benzolextrakt filtrierte man zur Entfernung des Chlorophylls durch eine Aktivkohle/Cellulose-Schicht und dampfte dann die Auszüge im Vakuum ab. Zur qualitativen Analyse wurden beide Extrakte dünnschichtchromatographisch an Kieselgel mit verschiedenen Laufmitteln aufgetrennt und die Substanzen durch Besprühen mit Schwefelsäure und anschließendem Erhitzen vorwiegend als schwarze oder rote Flecken sichtbar gemacht. Die R_F -Werte der Inhaltsstoffe für verschiedene Laufmittel und die Anfärbung der Substanzflecke sind in der Tab. zusammengestellt; die in der vorliegenden Untersuchung aufgeklärten Komponenten Nr. 1–8 und 14–17 werden vorweg benannt.

Der Benzolextrakt ist besonders reich an Inhaltsstoffen unterschiedlicher Polarität. Mit Petroläther wandern die Komponenten 1 und 2, mit Chloroform sechs weitere bis 8, von denen 4 und 8 unter der UV-Lampe fluoreszieren; beim Besprühen mit Eisen(III)-chlorid-Lösung zeigen 4 und 14 eine graublauere Färbung. Mit Chloroform/Methanol (96:4) werden schließlich die Komponenten 9–13 mit roter oder schwarzer Anfärbung sichtbar. Die stark polaren Verbindungen des Methanolextraktes lassen sich mit wassergesättigtem Chloroform/Methanol (2:1) auseinanderziehen.

Die Komponenten 9–13 sind in Lösung unbeständig und werden besonders in Gegenwart von Chlorophyll verändert; die über Aktivkohle filtrierte Benzollösungen sind einige Tage haltbar.

Auftrennung des Benzolextraktes

Eine erste Auftrennung des Benzolextraktes wird durch eine Harnstoff-Fällung erreicht. Nach Zerlegen der Einschlußverbindung erhält man einen wachsartigen Stoff, der aus einem Gemisch der Homologen 1, 2 und 5 besteht. Im Benzolfiltrat der Harnstoff-Fällung fehlt jetzt die Komponente 11, die quantitativ in eine neue, weniger polare Komponente 18 umgewandelt wird.

⁷⁾ *R. Hegenauer*, Chemotaxonomie der Pflanzen, Bd. 3, S. 433, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1964.

⁸⁾ *R. D. Gibbs*, Chemotaxonomy of Flowering Plants, Bd. 2, S. 934, McGill-Queen's University Press, Montreal und London 1974.

⁹⁾ *A. Mondon* und *P. Hartmann*, unveröffentlicht; vgl. dazu *H. Callsen*, Dissertation, Univ. Kiel 1972.

¹⁰⁾ *E. Hultin*, Acta Chem. Scand. **19**, 1297 (1965).

¹¹⁾ Vgl. l.c.⁸⁾, Bd. 3, S. 1671.

Tab. R_F -Werte der Inhaltsstoffe von *C. tricoccum* auf Kieselgel-G-Platten mit den Laufmitteln I–VI^{a)} und Anfärbung durch Schwefelsäure^{b)}

Nr.		I	II	III	IV	V	VI
1	Alkan	0.98 (s)	0.98	0.98	0.98	—	—
2	Wachsester	0.06 (s)	0.98	0.98	0.98	—	—
3	Lupeon	0.02	0.64 (rv)	0.35	0.98	—	—
4	Chromon-B	0.01	0.29	0.22 (g)	0.80	—	—
5	Alkanol	0.01	0.24	0.20 (gb)	0.76	—	—
6	Lupeol	—	0.24	0.17 (rv)	0.76	—	—
7	Sitosterol	—	0.12	0.10 (rv)	0.65	—	—
8	Chromon-A	—	0.01	0.03	0.43	0.83	—
9	R ₁	—	—	—	0.25	0.71 (r)	—
10	S ₁	—	—	—	0.18	0.65 (s)	—
11	R ₂	—	—	—	0.08	0.44 (r)	—
12	S ₂	—	—	—	0.07	0.40 (s)	—
13	S ₃	—	—	—	0.04	0.30 (s)	—
14	Rutin	—	—	—	—	—	0.33 (s)
15	Fructose	—	—	—	—	—	0.27 (s)
16	Glucose	—	—	—	—	—	0.23 (s)
17	Saccharose	—	—	—	—	—	0.13 (s)
18	R ₃ ^{c)}	—	—	—	—	0.78 (r)	—

^{a)} I: Petroläther, II: Benzol, III: Chloroform, IV: Chloroform/2% Methanol, V: Chloroform/4% Methanol, VI: Chloroform/Methanol (2:1), mit Wasser gesättigt.

^{b)} schwarz (s), rot (r), rotviolett (rv), gelb (g), gelbbraun (gb).

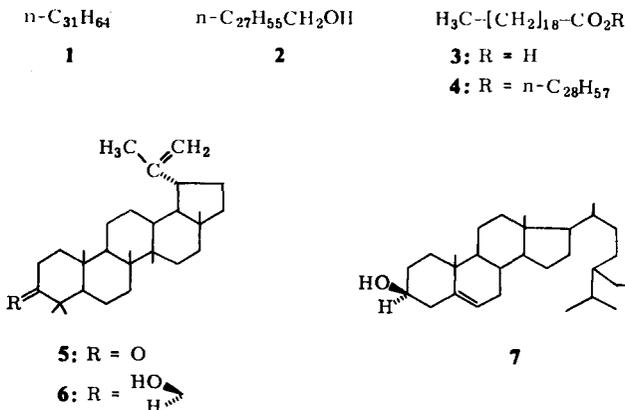
^{c)} Artefakt.

Die weitere Auftrennung der wachsartigen Fraktion und der im Filtrat der Harnstoff-Fällung verbleibenden Inhaltsstoffe wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit den Laufmitteln I, II und IV der Tab. durchgeführt. Durch Schichtchromatographie erhält man schließlich die reinen Komponenten 1–8.

Es fehlen die Komponenten 9, 10, 12, 13 und 18, die unter den angewandten Bedingungen auf der Säule verharzen und nicht mehr eluiert werden¹²⁾.

a) Wachsfraction

Die am wenigsten polare Komponente 1 des *Cneorum*-Waxes enthält nach dem Massenspektrum die ungeradzahigen n-Alkane von C₂₇–C₃₅ mit n-Hentriacontan (1) als Hauptbestandteil. Die Komponente 2 zeigt im IR-Spektrum Esterbanden und



hat eine Mol.-Masse um 700. Nach der Verseifung wird ein Gemisch der geradzahigen n-Alkanole von C₂₂–C₃₆ mit 1-Octacosanol (2) als Hauptbestandteil massenspektroskopisch nachgewiesen. Die Carbonsäuren werden als Kaliumsalze abgetrennt und massenspektroskopisch als Gemisch der n-Alkansäuren von C₁₆–C₃₆ bestimmt, mit Arachinsäure (3) als Hauptbestandteil. Der *Cneorum*-Wachsester besteht danach vorwiegend aus Arachinsäure-n-octacosanylester (4). Der polarste Wachsbestandteil 5 stimmt in allen Eigenschaften mit dem vorstehend beschriebenen n-Alkanolgemisch überein und enthält vorwiegend 2.

b) Triterpene und Sterole

Die positive *Liebermann-Buchard-Reaktion*¹³⁾ der Komponenten 3, 6 und 7 weist auf Triterpene und Sterole hin. Das IR-Spektrum von 3 zeigt eine Carbonyl- und eine endständige Methylengruppe; nach der Summenformel C₃₀H₄₈O, der spezifischen Drehung und dem Massenspektrum liegt Lupeon (5) vor. Die zweite Komponente ist nach dem IR-Spektrum der ersten ähnlich, besitzt aber eine Hydroxybande anstelle der Carbonylbande. Die Verbindung ist Lupeol (6), das durch sein Acetat charakterisiert wurde und bei der Oxidation 5 liefert.

Die dritte Komponente ist β -Sitosterol (7)¹⁴⁾, dessen Massenspektrum noch kleine Mengen Stigmasterol und Campesterol als Begleiter anzeigt.

¹²⁾ Zur präparativen Auftrennung der Substanzgruppe vgl. *D. Trautmann*, Diplomarbeit, Univ. Kiel 1974.

¹³⁾ *E. Stahl*, *Dünnschicht-Chromatographie*, 2. Aufl., S. 242, 312, 831 und 848, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967.

¹⁴⁾ Zur Charakterisierung vgl. *U. Schwarzmaier*, *Phytochemistry* **11**, 2358 (1972).

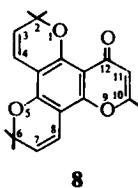
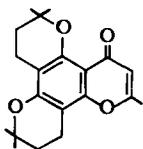
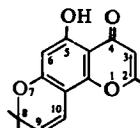
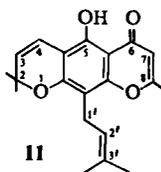
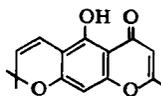
c) Chromone

Ein Hauptbestandteil des Benzolextraktes ist die im UV-Licht fluoreszierende Komponente **8**. Die inaktive Verbindung wurde zuerst von *Hartmann*⁹⁾ aus *C. pulverulentum* isoliert, später von *Callsen*⁹⁾ eingehend charakterisiert und synthetisch dargestellt¹⁵⁾.

Chromon-A hat die Struktur **8** und stimmt mit Spatheliabischromen überein, das *Taylor* und Mitarbb.^{16, 17)} aus den zur Familie der Rutaceen gehörigen *Spathelia sorbifolia* und *glabrescens* isoliert haben. Durch katalytische Hydrierung von **8** entsteht unter Aufnahme von 2 Moläquiv. Wasserstoff Anhydro-tetrahydro-sorbifolin (**9**)¹⁸⁾.

Die genaue Zuordnung der Signale des NMR-Spektrums von **8** gelingt durch Vergleich mit dem NMR-Spektrum des synthetisch dargestellten Chromons **10**^{19, 20)}, das mit Alloptæroxilin^{16, 21)} übereinstimmt.

Die als Chromon-B bezeichnete UV-aktive Komponente **4** hat nach den Spektren Ähnlichkeit mit **8**, besitzt aber eine Phenolgruppe, die bei der geringen Polarität der Substanz mit einer Carbonylgruppe cheliert sein sollte. Das NMR-Spektrum zeigt ein γ -Benzopyron-Grundgerüst, das durch einen Pyranring erweitert und durch einen Dimethylallylrest substituiert ist. Die Strukturzuordnung entsprechend Formulierung **11** ist durch NMR-Vergleich mit dem synthetisch dargestellten Chromon **12**¹⁹⁾ getroffen worden, dessen natürliches Vorkommen als Spatheliachromen¹⁶⁾ erst später bekannt wurde. Chromon-B ist von *Callsen*⁹⁾ auch aus *C. pulverulentum* isoliert und auf einem anderen Weg als 10-(3,3-Dimethylallyl)spatheliachromen(**11**) charakterisiert worden¹⁵⁾.

**8****9****10****11****12**

15) Vgl. die II. Mitteil.: *A. Mondon* und Mitarbb., *Chem. Ber.* **108**, 934 (1975), nachstehend.

16) *D. R. Taylor* und *J. A. Wright*, *Rev. Latinoamer. Quim.* **2**, 84 (1971) [*C. A.* **75**, 129961s (1971)].

17) *V. G. Box* und *D. R. Taylor*, *Phytochemistry* **12**, 956 (1973).

18) *W. R. Chan*, *D. R. Taylor* und *C. R. Willis*, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 2540.

19) *C. H. Andersen* und *G. Cuno*, unveröffentlicht.

20) Vgl. auch *W. M. Bandaranayake*, *L. Crombie* und *D. A. Whiting*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1969**, 970.

21) *F. M. Dean* und *D. A. H. Taylor*, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 114.

Die beiden Chromone **8** und **11** und auch β -Sitosterol (**7**) werden in der eingangs zitierten Arbeit von *González* und Mitarbb.²⁾ als Inhaltsstoffe von *C. tricoccum* genannt. Wir beschränken uns deshalb auf die wichtigsten Angaben und verweisen auf den Exp. Teil.

d) Bitterstoffe und C₂₅-Terpenoide

Zu den interessantesten Inhaltsstoffen von *C. tricoccum* gehören die hier nicht erfaßten Komponenten 9–13, die wegen der roten und schwarzen Anfärbung auf den Chromatogrammen mit den Buchstaben R und S bezeichnet wurden. In dieser Gruppe ist auch der Bitterstoff zu suchen, der nachweislich mit Benzol extrahiert wird und unter den oben charakterisierten, aber nicht bitter schmeckenden Inhaltsstoffen fehlt.

Außer der mehrfach erwähnten Empfindlichkeit der Komponenten 9–13 ist die bei der Harnstoff-Fällung beobachtete quantitative Umwandlung von R₂ in R₃ hervorzuheben, insbesondere deswegen, weil R₃ mit einer Hauptkomponente aus *C. pulverulentum* übereinstimmt. In der Dissertation von *Callsen*⁹⁾ wird die Verbindung als „Terpen C“ aufgeführt, die nach der Summenformel C₂₅H₂₆O₇ und ihren Strukturmerkmalen den Sesterterpenen²²⁾ zuzuordnen ist. Unseres Wissens sind Verbindungen dieses Typus unter den Blütenpflanzen bisher nicht nachgewiesen worden.

Methanolextrakt

Der Methanolextrakt ist nicht so komplex zusammengesetzt wie der Benzolextrakt und ist auch vermutlich für die chemotaxonomische Zuordnung von geringerer Bedeutung. Auf Aminosäuren wurde bisher nicht geprüft, nur auf Monosaccharide und Glycoside. Die Komponenten 15–17 wurden chromatographisch mit authentischem Vergleichsmaterial als Fructose, Glucose und Saccharose bestimmt. Die Komponente 14 besteht im wesentlichen aus Rutin, das aus verdünntem Methanol in reichlicher Menge auskristallisiert und chromatographisch von zwei sehr ähnlichen Begleitern befreit wird. Die Summenformel, die physikalischen Daten und die Hydrolyse unter Bildung von Quercetin, Rhamnose und Glucose bestätigen die Zuordnung.

Señor *J. Orell*, Palma de Mallorca, sind wir für das Einsammeln des Drogenmaterials, Herrn Professor *H. Straka*, Kiel, für die Vermittlung zu großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Analysen wurden im Mikrochemischen Laboratorium Ilse Beetz, Kronach, ausgeführt. Für die DC und PSC wurde Kieselgel FG 254, zur Säulenchromatographie Kieselgel 0.05 bis 0.2 mm der Fa. E. Merck verwendet. Die Schmelzpunkte sind korrigiert. — IR: Gitterspektrometer 421 der Fa. Perkin-Elmer, KBr-Preßlinge. — UV: Spektrometer RPQ 20A der Fa. C. Zeiss, Lösungen in Methanol. — NMR: Varian-A 60, Lösungen in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard. — MS: Atlas CH4-Gerät, Angaben für 70 eV. — Drehwerte: Polarimeter 141 der Fa. Perkin-Elmer.

Extraktion mit Benzol und Auftrennung: 150 g gepulverte, lufttrockene Blätter von *C. tricoccum* werden mit 1 Liter Benzol im Heißextraktor 6 h ausgezogen. Der Abdampfrückstand (22.6 g) wird in 100 ml Benzol gelöst, auf eine Säule (6 × 10 cm) mit Aktivkohle/

²²⁾ *J. D. Connolly*, Terpenoids Steroids **3**, 193 (1973).

Cellulose (1:1) gegeben und mit 500 ml Benzol/Methanol (10:1) eluiert; nach Abdampfen verbleiben 21.6 g rotbraunes Harz. Man löst erneut in 150 ml Benzol und versetzt unter Rühren mit 75 ml gesätt., methanol. Harnstofflösung. Die Mischung bleibt über Nacht bei 0°C stehen, dann wird die Fällung abgesaugt, mit Benzol gewaschen und in üblicher Weise zerlegt: 1.25 g kristallisierendes Wachs.

Das Wachs (1.25 g) wird an einer SiO₂-Säule (3 × 30 cm) mit den Laufmitteln I und II der Tab. in drei Fraktionen aufgetrennt, aus denen durch PSC die gereinigten Komponenten 1, 2 und 5 erhalten werden.

Das Filtrat der Harnstoff-Fällung wird vom überschüss. Harnstoff befreit und der in Benzol gelöste Rückstand (ca. 20 g) an einer SiO₂-Säule (8 × 50 cm) mit den Laufmitteln II und IV der Tab. in die Komponenten 3, 4, 6, 7 und 8 vorgetrennt und anschließend durch PSC weiter gereinigt (s. u.).

Hauptbestandteile des Wachses

n-Hentriacontan (1): Blättchen vom Schmp. 67°C (aus Chloroform/Methanol), 101 mg (0.07%²³) (Lit.²⁴) Schmp. 68.1°C). — IR: 2955, 2915, 2845, 1473, 1463, 728 und 718 cm⁻¹ (n-Alkan). — MS²⁵): M⁺ m/e = 436 (39%); mit ca. 12% n-C₂₉H₆₀, 12% n-C₃₃H₆₈ und Spuren von n-C₂₇H₅₆ und n-C₃₅H₇₂.



Arachinsäure-*n*-octacosanylester (4): Schmp. 73–74°C (aus Benzin/Äthanol), 550 mg (0.37%). — C₄₈H₉₆O₂ Mol.-Masse Ber. 704 Gef. 700 (osmometrisch). — IR: 1737, 1190 und 1174 cm⁻¹ (Ester).

Verseifung: 100 mg Wachsester-Fraktion werden alkalisch verseift und durch Ätherextraktion im Perforator in üblicher Weise in Alkohol und Carbonsäure aufgetrennt:

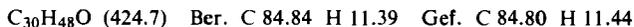
a) 52 mg n-Alkanol-Gemisch mit etwa 60% 1-Octacosanol (2), Schmp. 81°C (aus Essigester) (Lit.²⁶) Schmp. 82.5°C). — IR: 3350 breit, 1059 cm⁻¹ (Alkohol). — MS²⁷): M⁺ m/e = 410 (0.4%), (M – H₂O)⁺ 392 (14); mit etwa 20% n-C₂₆H₅₄O, 10% n-C₃₀H₆₂O, 5% n-C₃₂H₆₆O und Spuren der n-Alkanole C₂₂, C₂₄, C₃₄ und C₃₆.

b) 38 mg n-Carbonsäure-Gemisch mit etwa 65% Arachinsäure (3), Blättchen vom Schmp. 67–69°C (aus Äther/Benzin) (Lit.²⁸) Schmp. 75–75.5°C). — IR: 3300–2500, 1710 und 1298 cm⁻¹ (Carbonsäure). — MS²⁹): M⁺ m/e = 312 (100%), (M – C₃H₇)⁺ 269 (18); mit etwa 35% der n-Carbonsäuren C₁₆–C₃₆, davon jeweils ein Drittel Stearin- und Behensäure.

1-Octacosanol (2): Blättchen vom Schmp. 81.5°C (aus Essigester), 58 mg (0.04%); in allen Eigenschaften mit dem n-Alkanol-Gemisch der Verseifung übereinstimmend.

Komponenten 3, 6 und 7 (s. o.)

Lup-20(30)-en-3-on (Lupeon) (5): Grobe Nadeln vom Schmp. 166–168°C (aus Methanol), 150 mg (0.10%), [α]_D²⁰ = +60.6° (c = 0.50 in CHCl₃) (Lit.³⁰) Schmp. 168–170.5°C, [α]_D = +60.8°. — IR: 1709 (Keton), 3068, 1642 und 882 cm⁻¹ (Methylen). — MS: M⁺ m/e = 424 (82%), C₁₆H₂₆⁺ 218 (31) und C₁₄H₂₁O⁺ 205 (100); übereinstimmend mit Lupeon³¹.



²³) Die Mengenangaben sind auf lufttrockene Blattdroge bezogen.

²⁴) F. Krafft, Ber. Deut. Chem. Ges. **15**, 1711 (1882).

²⁵) Vgl. H. Kienitz, Massenspektrometrie, S. 488, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

²⁶) F. Tutin und H. W. B. Clewer, J. Chem. Soc. **1912**, 2221.

²⁷) Vgl. l. c.²⁵), S. 499.

²⁸) N. K. Adam und J. W. W. Dyer, J. Chem. Soc. **1925**, 70.

²⁹) Vgl. l. c.²⁵), S. 504.

Lup-20(30)-en-3 β -ol (Lupeol) (6): Nadeln vom Schmp. 211–213°C (aus Methanol), 184 mg (0.12%). $[\alpha]_D^{20} = +26.5^\circ$ ($c = 0.48$ in CHCl_3) (Lit.³⁰) Schmp. 212.5–214.5°C, $[\alpha]_D = +26.4^\circ$. — IR: 3650–3100, 1043 und 1013 (Alkohol); 3065, 1640 und 882 cm^{-1} (Methylen). — MS: $M^+ m/e = 426$ (100%), $\text{C}_{16}\text{H}_{26}^+ 218$ (60) und $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}^+ 207$ (53); übereinstimmend mit Lupeol³¹.

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ (426.7) Ber. C 84.44 H 11.81 Gef. C 84.48 H 11.79

6-Acetat: Schmp. 215°C (aus Methanol), $[\alpha]_D^{20} = +40.5^\circ$ ($c = 0.25$ in CHCl_3) (Lit.³⁰) Schmp. 215–217°C, $[\alpha]_D = +40.7^\circ$. — MS: $M^+ m/e = 468$ (76%), Spektrum mit Lupeolacetat übereinstimmend³².

*Oxidation von 6 mit Chromsäureanhydrid*³³: Nadeln vom Schmp. 167–168°C, übereinstimmend mit 5.

β -Sitosterol (7): Schmp. 136–138°C (aus Methanol), 40 mg (0.03%), $[\alpha]_D^{20} = -35.0^\circ$ ($c = 0.51$ in CHCl_3) (Lit.³⁴) Schmp. 134–137°C, $[\alpha]_D^{20} = -35.3^\circ$. — IR: 3400 (breit), 1062, 1053 und 1022 (β -OH), 3025, 1663, 1639 und 801 cm^{-1} (Olefin). — MS⁵: $M^+ m/e = 414$ (100%); mit kleinen Mengen Stigmasterol ($M^+ 412$) und Campesterol ($M^+ 400$).

$\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ (414.7) Ber. C 83.99 H 12.15 Gef. C 83.60 H 12.26

7-Acetat: Schmp. 122–123°C, $[\alpha]_D^{20} = -38.2^\circ$ ($c = 0.32$ in CHCl_3) (Lit.³⁴) Schmp. 120 bis 123°C, $[\alpha]_D^{21} = -38.5^\circ$.

Komponenten 8 und 4 (s. o.)

2,2,6,6,10-Pentamethyl-2H,6H,12H-benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']tripyran-12-on (Cneorum-Chromon-A^{2,9}) = Spatheliabischromen^{16,17}) (8): Farblose Kristalle aus Äther vom Schmp. 150°C, 1.9 g (1.3%). — UV³⁵: λ_{max} 215 nm ($\log \epsilon = 4.32$), 243.5 (4.40), 253.5 (4.38), 265 (4.39), 272 (4.40), 284 (4.40), 293 (sh), 300 (sh) und 311 (sh). — IR: 1660, 1630, 1590 und 1575 cm^{-1} (γ -Pyron). — NMR: 6-(CH_3)₂ $\delta = 1.47$ ppm s, 2-(CH_3)₂ 1.53 s, 10- CH_3 2.27 s, 7-H 5.57 d ($J = 10$ Hz), 3-H 5.58 d ($J = 10$ Hz), 11-H 5.93 s, 8-H 6.65 d ($J = 10$ Hz) und 4-H 6.73 d ($J = 10$ Hz). — MS: $M^+ m/e = 324$ (23%), 309 (100), 291 (4), 251 (3), 147 (5) und 127 (9).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (324.4) Ber. C 74.05 H 6.22 Gef. C 74.18 H 6.11

NMR-Vergleich mit synthetischem **5-Hydroxy-2,8,8-trimethyl-4H,8H-benzo[1,2-b:3,4-b']dipyran-4-on**^{19,20} (*Allopteroxylin*^{16,21}) (**10**): 8-(CH_3)₂ $\delta = 1.46$ ppm s, 2- CH_3 2.36 s, 9-H 5.57 d ($J = 10$ Hz), 3-H 6.02 s, 6-H 6.25 s, 10-H 6.66 d ($J = 10$ Hz) und OH 12.8 s.

Katalytische Hydrierung zu 9: 100 mg **8** werden mit Pd/C (5proz.) in Methanol bis zur Sättigung hydriert. Man reinigt durch PSC und erhält aus Äther Kristalle vom Schmp. 155°C, 75 mg (75%) (Lit.¹⁸) Schmp. 155–156°C). — MS: $M^+ m/e = 328$ (100%), 313 (6), 285 (17), 273 (99), 257 (13), 243 (3), 229 (10) und 217 (91).

5-Hydroxy-10-(3-methyl-2-butenyl)-2,2,8-trimethyl-2H,6H-benzo[1,2-b:5,4-b']dipyran-6-on (Cneorum-Chromon-B^{2,9}) (11): Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 100°C (aus Äther/Benzin), 60 mg (0.04%). — IR: 1663, 1624 und 1588 cm^{-1} (γ -Pyron). — UV³⁵: λ_{max} 206 nm ($\log \epsilon = 4.40$), 224 (4.40), 248.5 (4.24), 278 (4.65) und 323 (3.75). — NMR: 2-(CH_3)₂ $\delta = 1.46$ ppm s, 3'-(CH_3)₂ 1.69 s und 1.81 s, 8- CH_3 2.35 s, 1'- H_2 3.38 d ($J = 7.5$ Hz), 2'-H 5.19 t ($J = 7.5$ Hz),

³⁰) L. Ruzicka und M. Brenner, Helv. Chim. Acta **22**, 1523 (1939).

³¹) H. Budzikiewicz, J. M. Wilson und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3688 (1963).

³²) G. Sturm und F. Zilliken, Planta Med. **21**, 61 (1972).

³³) H. C. Brown und C. P. Garg, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2952 (1961).

³⁴) W. Sucrow, Chem. Ber. **99**, 2765 (1966).

³⁵) Meßwerte von Callsen⁹.

3-H 5.60 d ($J = 10$ Hz), 7-H 6.00 s, 4-H 6.73 d ($J = 10$ Hz) und OH 13.0 s. — MS: $M^+ m/e = 326$ (43%), 311 (100), 283 (12) und 271 (6).

$C_{20}H_{22}O_4$ (326.4) Ber. C 73.60 H 6.79 Gef. C 73.78 H 6.79

NMR-Vergleich mit synthetischem 5-Hydroxy-2,2,8-trimethyl-2H,6H-benzo[1,2-b:5,4-b']-dipyran-6-on¹⁹⁾ (Spatheliachromen¹⁶⁾) (12): 2-(CH₃)₂ $\delta = 1.47$ ppm s, 8-CH₃ 2.33 s, 3-H 5.61 d ($J = 10$ Hz), 7-H 6.01 s, 10-H 6.28 s, 4-H 6.73 d ($J = 10$ Hz) und OH 13.0 s.

Methanolextrakt

Rutin: Man löst den Rückstand des Methanolextraktes (36.5 g) in 200 ml Methanol, filtriert durch eine Celluloseschicht und vermischt das Filtrat mit 800 ml Wasser. Unter Kühlen auf 0°C scheiden sich innerhalb einer Woche 3.3 g (2.2%) Rutin als blaßgelbe Kristalle ab. Nach den üblichen Reinigungsoperationen werden aus verd. Methanol Nadeln vom Schmp. 190–193°C erhalten, $[\alpha]_D^{20} = -36.5^\circ$ ($c = 0.32$ in 50proz. Äthanol) (Lit.³⁶⁾ Schmp. 189–190°C, Lit.³⁷⁾ $[\alpha]_D = -36.2^\circ$.

$C_{27}H_{30}O_{16}$ (610.5) Ber. C 53.11 H 4.95 Gef. C 52.94 H 5.05

Hydrolyse: 40 mg Rutin werden durch 2stdg. Erhitzen mit 2 N H₂SO₄ gespalten; beim Abkühlen scheidet sich Quercetin in gelben Nadeln ab, Schmp. 310–315°C (aus verd. Methanol (Lit.³⁸⁾ Schmp. 313–314°C). Durch DC mit Laufmittel VI der Tab. werden Rhamnose ($R_F = 0.42$) und Glucose ($R_F = 0.23$) mit authent. Vergleichsmaterial bestimmt.

³⁶⁾ R. Kuhn und I. Löw, Chem. Ber. **81**, 363 (1948).

³⁷⁾ M. Bridel und C. Béguin, C. R. Acad. Sci. **183**, 231 (1926).

³⁸⁾ S. von Konstanecki, V. Lampe und J. Tambor, Ber. Deut. Chem. Ges. **37**, 1402 (1904).