

Inhaltsstoffe der *Cneoraceen*, III<sup>1)</sup>**Trennverfahren für *Cneorum pulverulentum* und Untersuchung der Wachsfraktion und Phytosterole**Albert Mondon\*, Harald Callsen<sup>2)</sup> und Peter HartmannInstitut für Organische Chemie der Universität Kiel,  
D-2300 Kiel, Olshausenstr. 40/60

Eingegangen am 21. November 1974

---

Aus den Blättern von *C. pulverulentum* wird die Wachsfraktion aufgetrennt und gaschromatographisch untersucht. Neun weitere Verbindungen werden kristallin erhalten, unter diesen Cneorum-Cumarin-A, Cneorum-Chromon-A, Rutin,  $\beta$ -Sitosterol mit Stigmasterol als Begleiter und das neue Phytosterol  $3\beta,7\alpha,20\xi$ -Trihydroxy-stigmast-5-en. Die Isolierung bisher unbekannter Sesterterpenoide (Terpen A–D) wird beschrieben.

Extractives from *Cneoraceae*, III<sup>1)</sup>**Separation Methods for *Cneorum pulverulentum* and Investigation of the Fraction of Waxes and Phytosterols**

The fraction of waxes isolated from *C. pulverulentum* was separated and investigated by gaschromatography. Nine additional compounds were obtained in crystalline form, e.g. Cneorum-cumarin-A, Cneorum-chromone-A, rutine,  $\beta$ -sitosterol (accompanied by stigmasterol), and a new phytosterol  $3\beta,7\alpha,20\xi$ -trihydroxy-stigmast-5-en. The isolation of four so far unknown sesterterpenoides is described.

---

**Einführung**

*Cneorum pulverulentum* (Vent.), seit 1952 auch *Neochamaelea pulverulenta* (Engl.) Erdt. benannt, ist ein xerophytischer Strauch mit dicht silbergrau behaarten schmalen Blättern und kleinen gelben Blüten. Der im deutschen Sprachgebrauch verwendete Name Kanarische Steinbeere<sup>3)</sup> weist auf die außerordentlich harten, beerenartigen Früchte hin. Alle Teile der Pflanze haben einen stark bitteren Geschmack.

*C. pulverulentum* ist auf den Kanarischen Inseln endemisch und wächst auf Teneriffa und Gomera in den heißesten Küstenzonen von 50–400 m ansteigend. Nach Engler<sup>4)</sup> gehört die Pflanze zur Familie der *Cneoraceae*, die zwei weitere Arten *C. tricocum* L. im westmediterranen Gebiet und *C. trimerum* (Urban) auf Kuba umfaßt; über die ver-

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: A. Mondon, H. Callsen, P. Hartmann, G. Cuno und C. H. Andersen, Chem. Ber. 108, 934 (1975).

<sup>2)</sup> H. Callsen, Auszug aus der Dissertation, Univ. Kiel 1972.

<sup>3)</sup> H. Moeller, Kanarische Pflanzenwelt, Bd. 2, S. 128, Bambi-Verlag, Puerto de la Cruz, Teneriffa 1971.

<sup>4)</sup> A. Engler's Syllabus der Pflanzenfamilien, 12. Aufl., Bd. 2, S. 266, Gebrüder Borntraeger, Berlin-Nicolassee 1964.

wandtschaftlichen Verhältnisse findet man im botanischen Schrifttum sehr unterschiedliche Angaben<sup>5,6)</sup>. Nach neueren taxonomischen Studien dürften die *Cneoraceen* den *Rutales* am nächsten stehen.

Die Verwendung der Pflanze läßt sich in der Geschichte der Kanarischen Inseln bis in alte Zeiten zurückverfolgen<sup>7)</sup>. Der auf Gomera gebräuchliche volkstümliche Name „orijama“ leitet sich mit großer Sicherheit aus der Guanchen-Sprache her; vielfach sagt man auch *leña buena*, *leña santa* oder *leña blanca* – wohlthätiges, heiliges oder weißes Holz. Mit Orijamazweigen wurde bei der Bestattungszeremonie der vornehmen Guanchen die Totentrage belegt, auf der sie in Höhlen beigesetzt wurden. Eine glaubwürdige Deutung für den kultischen Brauch fehlt bisher. Nach alter Überlieferung haben die Urbewohner das Fleisch der Früchte zur Wundheilung verwendet<sup>3)</sup>.

Noch heute benutzt man bei Wechselfieber die Rinde als Surrogat für Chinarinde und bereitet heiße Aufgüsse aus den Blättern zur Behandlung schwerer Hautkrankheiten und als Einreibung bei starken Schmerzen. Haustiere mit Verdauungsstörungen sollen bei Verabreichung des Aufgusses umgehend gesund<sup>8)</sup>. Das sehr harte Holz dient mannigfaltigen Zwecken und wird von den Fischern zur Herstellung von Fackeln gebraucht.

Zur Chemie der *Cneoraceen* gibt es in der älteren Literatur nur vereinzelte Hinweise, aus neuester Zeit liegen Veröffentlichungen aus dem Arbeitskreis von *González*<sup>9,10)</sup> und von uns<sup>1,11)</sup> vor.

## Trennverfahren

Den ersten Einblick in die Zusammensetzung der Inhaltsstoffe von *C. pulverulentum* lieferten Dünnschichtanalysen eines Methanolextraktes aus Blättern und Holz der Droge. An Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel wandert das Chlorophyll und ein Teil der Wachsbestandteile, erst nach Zusatz von Methanol zum Laufmittel folgen weitere Substanzen. Mit reinem Essigester erzielt man eine Auftrennung zu einer Palette im UV-Licht äußerst intensiv rot, blau und grün fluoreszierender Stoffe, die sich auch durch Ansprühen mit konz. Schwefelsäure sichtbar machen lassen. Die am Start zurückbleibenden stark polaren Substanzen werden mit Methanol/Chloroform (1 : 2) auseinandergezogen und durch Vergleich mit authentischem Material als Glucose, Fructose und Saccharose identifiziert.

Ein nach der Vorschrift von *Hultin*<sup>12)</sup> gewonnener Extrakt der Droge, der an Kieselgel mit dem Laufmittel Cyclohexan/Chloroform/Diäthylamin (5 : 4 : 1) aufgetrennt wurde, zeigte beim Besprühen mit Dragendorff-Reagens oder Kaliumjodoplatinat keine Farbreaktionen auf Alkaloide.

<sup>5)</sup> R. Darnley Gibbs, *Cnemotaxonomy of Flowering Plants*, Bd. 2, S. 934, McGill-Queen's University Press, Montreal und London 1974.

<sup>6)</sup> R. Heggenauer, *Chemotaxonomie der Pflanzen*, Bd. 3, S. 433, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1964.

<sup>7)</sup> W. Daebel, Kappeln/Schlei, Privatmittel.

<sup>8)</sup> B. Bravo, San Sebastian de la Gomera, Privatmittel.

<sup>9)</sup> A. G. González, J. P. Castaneda und B. M. Fraga, *An. Quim.* **68**, 447 (1972) [C. A. **77**, 161986f (1972)].

<sup>10)</sup> A. G. González, B. M. Fraga und R. Torres, *An. Quim.* **70**, 91 (1974) [C. A. **80**, 130490x (1974)].

<sup>11)</sup> A. Mondon und U. Schwarzmaier, *Chem. Ber.* **108**, 925 (1975).

<sup>12)</sup> E. Hultin, *Acta Chem. Scand.* **19**, 1297 (1965).

Bei einem auf den vorstehenden Erfahrungen aufgebauten Trennschema erhielt *Hartmann* aus dem Rückstand des bei gewöhnlicher Temperatur gewonnenen alkoholischen Extraktes der Droge durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigester und weitere Auftrennung und Reinigung durch Schichtchromatographie an Kieselgel mit Äther eine Anzahl kristalliner Substanzen, Schmelzpunkte und Ausbeuten s. Tab. 1.

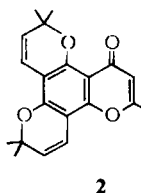
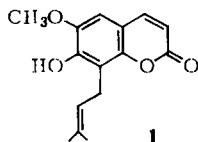
Tab. 1. Kristalline Substanzen aus *C. pulverulentum* nach *Hartmann*

Substanz	Schmp.	Ausbeute <sup>a)</sup>	Struktur
H <sub>1</sub>	70 – 72°C	0.022%	–
H <sub>2</sub>	220°C	0.026%	–
H <sub>3</sub>	72°C	0.021%	n-Alkanole
H <sub>4</sub>	132°C	0.009%	β-Sitosterol
H <sub>5</sub>	180°C	0.022%	Cumarin-A
H <sub>6</sub>	207°C	0.017%	–
H <sub>7</sub>	192 – 198°C	0.020%	–
H <sub>8</sub>	147°C	0.111%	Chromon-A

<sup>a)</sup> Bezogen auf lufttrockene Droge.

Das IR-Spektrum von H<sub>3</sub> zeigt die Banden langkettiger n-Alkanole, das Massenspektrum die Signale für ein Gemisch der entsprechenden Homologen von C<sub>22</sub> bis C<sub>26</sub>. H<sub>4</sub> ist nach dem NMR-Spektrum β-Sitosterol mit einem stärker ungesättigten Begleitstoff. Das Massenspektrum besitzt alle Fragmente für dieses Steroid<sup>13)</sup>, im besonderen den Molekül- und Basispeak bei *m/e* 414, das für die 3β-Hydroxy-Δ<sup>5</sup>-Anordnung typische Bruchstück der Masse 303 und das aus der Abspaltung der Seitenkette hervorgehende Fragment *m/e* 273. Die Signale *m/e* 412 und 394 lassen die Anwesenheit einer Dehydroverbindung erkennen, durch die der Schmelzpunkt des β-Sitosterols erniedrigt wird.

Die in blaßgelben Nadeln kristallisierende Substanz H<sub>5</sub> hat die Summenformel C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> und ist nach den Spektren ein Cumarin-Derivat, dessen Benzolring durch einen γ,γ-Dimethylallylrest, eine Methoxy- und eine Phenolgruppe substituiert ist. Eine Verbindung mit gleichen Eigenschaften wurde als Abbauprodukt des Brayleyanins<sup>14)</sup> und später als Naturstoff Cedrelopsin<sup>15)</sup> beschrieben. Durch Vergleich mit einer synthetisch dargestellten Probe<sup>16)</sup> des Cedrelopsins wird die Struktur **1** für *Cneorum*-Cumarin-A bewiesen.



<sup>13)</sup> S. S. Friedland, G. H. Lane, R. T. Longman, K. E. Train und M. J. O'Neal jr., Anal. Chem. **31**, 169 (1959).

<sup>14)</sup> F. A. Anet, G. K. Hughes und E. Ritchie, Aust. J. Sci. Res. **2A**, 608 (1949) [C. A. **45**, 2938f (1951)].

<sup>15)</sup> I. R. Eshiett und A. H. Taylor, J. Chem. Soc. C **1968**, 481.

<sup>16)</sup> W. Slawyk und C. H. Andersen, Synthese nach der Vorschrift von Anet und Mitarbb., vgl. l.c.<sup>14)</sup>

Die in großer Menge aufgefundene Substanz  $H_8$  ist Cneorum-Chromon-A der Struktur 2; über Eigenschaften, Strukturaufklärung und Synthese wurde schon berichtet<sup>1)</sup>. Chromon-A stimmt mit Spatheliabischromen überein, das Taylor und Mitarbb.<sup>17,18)</sup> aus *Spathelia*-Arten, die zur Familie der *Rutaceen* gehören, isoliert haben.

Callsen<sup>2)</sup> analysierte einen Methylenchlorid-Extrakt aus Blättern auf Kieselgelplatten mit Fluoreszenz-Indikator und Äther als Laufmittel; Tab. 2 zeigt das Ergebnis nach  $R_F$ -Werten geordnet.

Tab. 2. DC-Analyse eines Methylenchlorid-Extraktes aus den Blättern von *C. pulverulentum* an Kieselgel (PF 254) mit Äther als Laufmittel

$R_F$ -Wert	(a)	Nachweis		Substanz
		(b)	(c)	
0.79	rotviolett	—	—	$\beta$ -Sitosterol ( $H_4$ )
0.45	—	blau	blau	Cumarin-A ( $H_5$ )
0.28	rot (erhitzt)	—	—	—
0.24	gelb	gelb	Löschung	Chromon-A ( $H_8$ )
0.21	rot	—	—	—
0.18	graublau	—	—	—
0.14	rot	—	—	Substanz $H_7$
0.09	rot	—	—	—

(a) konz. Schwefelsäure.

(b) Fluoreszenz im langwelligen UV-Licht.

(c) Fluoreszenz im kurzwelligen UV-Licht.

Im Bereich der Substanz  $H_7$  sind jetzt drei weitere rotanfärbende Stoffe sichtbar, die unter Einbeziehung von  $H_7$  als Terpen A, B, C (=  $H_7$ ) und D bezeichnet werden. Auch die Substanz mit dem  $R_F$ -Wert 0.18 und graublauer Anfärbung ist neu.

### Präparative Auftrennung der Inhaltsstoffe

Hartmann beobachtete, daß sich eine Lösung der Substanz  $H_7$  in Essigester innerhalb einer Woche weitgehend zersetzt. Spätere Befunde ließen erkennen, daß die Terpene A – D gegenüber Säuren sehr empfindlich sind und sich in den Drogenextrakten in Gegenwart von Chlorophyll schnell verändern.

Zur präparativen Gewinnung der Inhaltsstoffe soll Chloroform, Methylenchlorid und Kieselgel, wenn möglich vermieden werden. Man extrahiert die gepulverten Blätter mit Benzol bei Raumtemperatur, bis die Terpene aus der Droge herausgelöst sind, und filtriert den Benzolextrakt zur Entfernung des Chlorophylls über Aktivkohle wie früher beschrieben<sup>11)</sup>. Zweckmäßig verbindet man die Filtration gleich mit einer Vortrennung, um die Hauptmenge der unpolaren Inhaltsstoffe zu entfernen. Durch Eluieren mit reinem Benzol erhält man Fraktion A, durch Zusatz von Methanol zum Laufmittel die Fraktion B.

Um die labilen Terpene schnell zu isolieren, wird Fraktion B an Aluminiumoxid mit dem Laufmittel Äther/Essigester bei großer Tropfgeschwindigkeit weiter aufgetrennt. Man gewinnt nach einem Vorlauf  $B_1$  die Fraktionen  $B_2$  bis  $B_6$  mit verschiedenen Gemi-

<sup>17)</sup> D. R. Taylor und J. A. Wright, Rev. Latinoamer. Quim. 2, 84 (1971) [C. A. 75, 129961 s (1971)].

<sup>18)</sup> V. G. Box und D. R. Taylor, Phytochemistry 12, 956 (1973).

schen der Terpene und Chromon-A. Abschließend lassen sich diese Komponenten durch Schichtchromatographie auftrennen und reinigen.

Eine Restfraktion B<sub>7</sub> enthält neben anderen Stoffen das mit konz. Schwefelsäure tiefblau anfärbende Sterol B, das der Substanz mit dem R<sub>F</sub>-Wert 0.18 der Tab. 2 entspricht.

Die unpolaren Substanzen der Fraktion A werden an Kieselgel mit Petroläther als Laufmittel in A<sub>1</sub> und mit Chloroform/Methanol in das Gemisch der Restsubstanzen A<sub>2</sub> unterteilt. A<sub>1</sub> kristallisiert aus Essigester in Blättchen und wird als n-Alkan eingereicht.

A<sub>2</sub> und alle unpolaren Anteile aus Fraktion B werden gemeinsam als Fraktion C durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform, dem später Essigester zugesetzt wird, in 14 Fraktionen aufgetrennt; nur drei liefern kristalline Substanzen, die übrigen sind komplexe Gemische und bisher nicht untersucht.

Aus dem mit Benzol ausgezogenen Drogenpulver der Blätter wird durch Extraktion mit Methanol das im Pflanzenreich verbreitete Rutin gewonnen.

Die bei vorstehender Auftrennung aus den Blättern von *C. pulverulentum* erhaltenen kristallinen Inhaltsstoffe (1) bis (11) sind in Tab. 3 unter Angabe der Schmelzpunkte und Ausbeuten zusammengestellt. Es fehlt die Cumarin-Fraktion H<sub>5</sub> von *Hartmann*, die beim Chromatographieren an Aluminiumoxid auf der Säule verbleibt. Der Anteil an Chromon-A beträgt etwa 45% der Gesamtmenge an kristalliner Substanz aus dem Benzolextrakt.

Tab. 3. Kristalline Substanzen aus *C. pulverulentum* nach *Callsen*<sup>2)</sup>

	Substanz	Schmp.	Ausb. <sup>a)</sup>	Vergleich mit Tab. 1
(1)	n-Alkan	69–70°C	0.125%	–
(2)	Wachsester	70–72°C	0.070%	(H <sub>1</sub> )
(3)	n-Alkanol	83–84°C	0.056%	H <sub>3</sub>
(4)	Sterol-A	135–137°C	0.042%	H <sub>4</sub>
(5)	Sterol-B	171–173°C	0.005%	–
(6)	Terpen-A	220–222°C	0.009%	(H <sub>6</sub> )
(7)	Terpen-B	196–198°C	0.013%	–
(8)	Terpen-C	199–200°C	0.025%	H <sub>7</sub>
(9)	Terpen-D	214–216°C	0.048%	–
(10)	Chromon-A	149–150°C	0.320%	H <sub>8</sub>
(11)	Rutin	187–189°C	0.170%	–

<sup>a)</sup> Bezogen auf lufttrockene Droge.

In vorliegender Arbeit werden die Wachsfractionen und Phytosterole aus Tab. 3 näher beschrieben, die Terpene A–D werden in einer späteren Veröffentlichung folgen.

### Wachsfraction

Von den Wachsfractionen (1)–(3) aus Tab. 3 wurde das Gemisch der n-Alkane und n-Alkanole untersucht. Das IR-Spektrum von (1) zeigt das bandenarme Spektrum langkettiger n-Alkane, das NMR-Spektrum nur ein breites Pseudo-Singulett bei  $\delta$  1.27 ppm für CH<sub>2</sub>-Gruppen und ein Multiplett bei 0.88 ppm für endständige CH<sub>3</sub>-Gruppen. Im

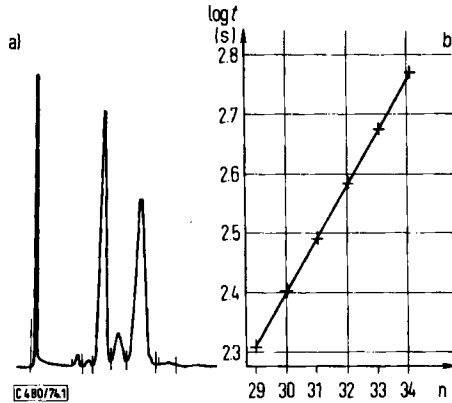


Abb. 1

a) Gaschromatogramm der Alkanfraktion (290°C/SE 30)

b) Diagramm: log t gegen n

n-Nonacosan	$C_{29}H_{60}$	1.3%
n-Triacontan	$C_{30}H_{62}$	0.8%
n-Hentriacontan	$C_{31}H_{64}$	46.0%
n-Dotriacontan	$C_{32}H_{66}$	7.4%
n-Tritriacontan	$C_{33}H_{68}$	44.3%
n-Tettriacontan	$C_{34}H_{70}$	0.2%
n-Pentatriacontan	$C_{35}H_{72}$	Spuren

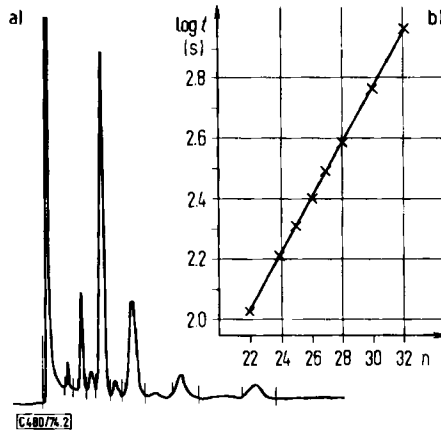


Abb. 2

a) Gaschromatogramm der Alkanolfraction (285°C/SE 30)

b) Diagramm: log t gegen n

n-Docosanol	$C_{22}H_{45}OH$	3%
n-Tetracosanol	$C_{24}H_{49}OH$	11%
n-Pentacosanol	$C_{25}H_{51}OH$	4%
n-Hexacosanol	$C_{26}H_{53}OH$	49%
n-Heptacosanol	$C_{27}H_{55}OH$	1%
n-Octacosanol	$C_{28}H_{57}OH$	20%
n-Triacontanol	$C_{30}H_{61}OH$	7%
n-Dotriacontanol	$C_{32}H_{65}OH$	5%

Massenspektrum mit dem Fragmentierungsschema der *n*-Alkane<sup>19)</sup> treten intensivste Fragmente höherer Massenzahl bei *m/e* 436 und 464 auf; (1) besteht vorwiegend aus *n*-Hentriacontan und *n*-Tritriacontan. Die genaue Zusammensetzung liefert das Gaschromatogramm (Abb. 1a).

Im Diagramm Abb. 1b sind die Logarithmen der Retentionszeiten gegen die Anzahl *n* der C-Atome der Komponenten aufgetragen, der lineare Zusammenhang beider Größen steht im Einklang mit einer homologen Reihe von *n*-Alkanen<sup>20)</sup>.

Das *n*-Alkanol-Gemisch (3) aus Tab. 3 hat nach dem höheren Schmelzpunkt eine andere Zusammensetzung als H<sub>3</sub> aus Tab. 1, beide Gemische haben aber sehr ähnliche IR-Spektren mit Banden bei 3400 und 1060 cm<sup>-1</sup> für primäre Alkohole. Im Massenspektrum von (3) treten Basis-Peaks (M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O) der Alkohole zwischen *m/e* 448 und 308 auf. Die genaue Zusammensetzung wird gaschromatographisch in Form der Trimethylsilyläther mit *n*-Docosanol als Referenz ermittelt, vgl. Abb. 2a.

Auch hier ergibt sich nach Abb. 2b die geforderte Gerade<sup>20)</sup> für eine Reihe homologer Verbindungen.

Die Substanz (2) in Tab. 3 ist durch das IR-Spektrum mit Banden bei 1747, 1190 und 1175 cm<sup>-1</sup> als Wachsester charakterisiert. Das komplexe Massenspektrum spricht für eine Hauptkomponente mit einer Molmasse über 700.

### Sterol-A

Sterol-A hat schon *Hartmann* untersucht (s. o.) und als  $\beta$ -Sitosterol mit einem stärker ungesättigten Begleiter erkannt. In den NMR-Spektren des Sterols und seines Acetats treten Signale für olefinische Protonen bei  $\delta$  5.15 ppm auf, deren Integration nur einem halben Proton entspricht. Auch das IR-Spektrum hat eine zusätzliche Bande bei 967 cm<sup>-1</sup>, deren Lage<sup>21)</sup> zusammen mit der Nebenbande des NMR-Spektrums auf Stigmasterol als Begleiter hinweist.

Das Gaschromatogramm von silyliertem Sterol-A zeigt zwei dicht aufeinanderfolgende Banden, von denen die Hauptbande mit längerer Retentionszeit dem  $\beta$ -Sitosterol entspricht. Durch Zumischen einer authentischen Probe von silyliertem Stigmasterol zum silylierten Sterol-A wächst die Bande des Begleitstoffes ohne Veränderung der Retentionszeit an. Nach Integration der Originalbanden besteht Sterol-A aus 81%  $\beta$ -Sitosterol und 19% Stigmasterol.

### Sterol-B

Das NMR-Spektrum der Substanz (5) aus Tab. 3 ist für Sterole typisch (Abb. 3a). Man erkennt ein verbreitertes Dublett für ein olefinisches Proton bei  $\delta$  5.62 ppm, ein ähnliches Dublett für ein Proton bei 3.87 und ein sehr breites Multiplett für ein Proton bei 3.55. Nach Austausch mit schwerem Wasser verschwindet ein Singulett bei 1.50 ppm, dessen Integration drei Protonen entspricht. Da im IR-Spektrum der Substanz OH-Banden auftreten, werden dem ausgetauschten NMR-Signal drei OH-Gruppen zugeordnet.

<sup>19)</sup> *H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Mass Spectroscopy of Organic Compounds, S. 50, Holden-Day San Francisco 1967.*

<sup>20)</sup> *O. Mikes, Laboratory Handbook of Chromatographic Methods, S. 398, D. Van Nostrand Company, London 1966.*

<sup>21)</sup> *I. Nishioka, N. Ikehawa, T. Kawasaki und T. Tsukamoto, Chem. Pharm. Bull. 13, 379 (1965).*

Das Massenspektrum hat Signale bei  $m/e$  428, 410 und 392, denen nach Hochauflösung die jeweils um ein Molekül Wasser differierenden Summenformeln  $C_{29}H_{48}O_2$ ,  $C_{29}H_{46}O$  und  $C_{29}H_{44}$  zuzuschreiben sind. Da das Sterol drei OH-Gruppen enthält, muß das nicht sichtbare Molekül-Ion die Summenformel  $C_{29}H_{50}O_3$  haben. Das Grundgerüst entspricht danach dem Stigmastan  $C_{29}H_{52}$ , so daß ein Stigmastentriol vorliegen kann.

Sterol B liefert nur ein Diacetat und enthält eine schwer acetylierbare OH-Gruppe in tertiärer Stellung. Im NMR-Spektrum des Diacetats (Abb. 3b) werden die oben erwähnten Signale von Sterol-B bei  $\delta$  3.55 und 3.87 ppm um etwa 1 ppm nach tieferem Feld verschoben, sie sind den Methinprotonen der sekundären OH-Gruppen zuzuordnen.

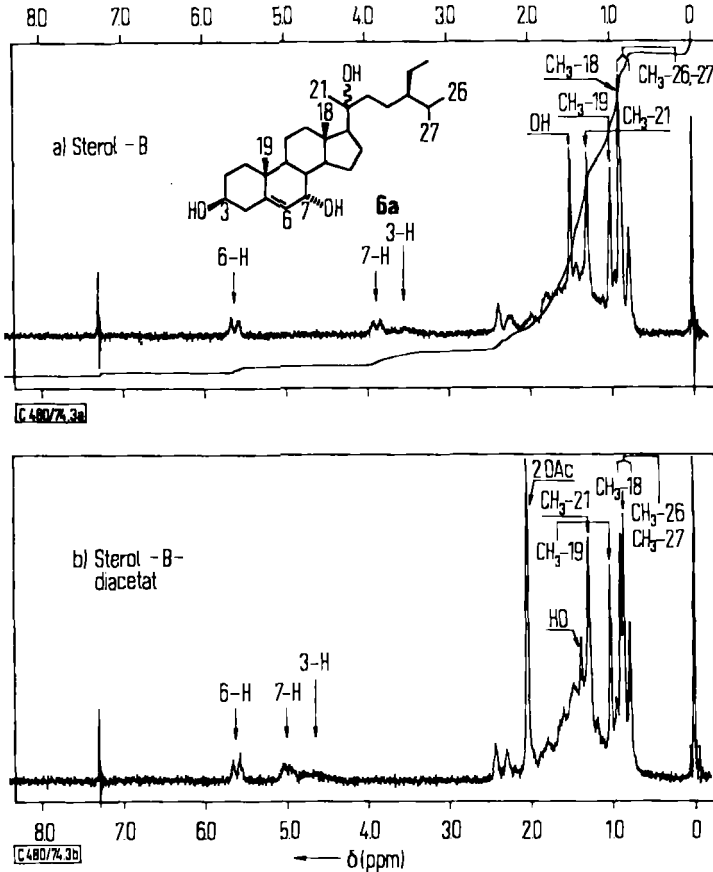


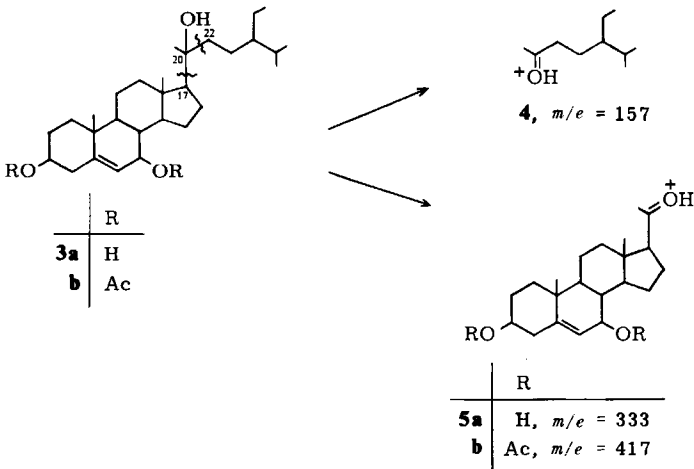
Abb. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, 60 MHz in  $\text{CDCl}_3$ , innerer Standard TMS = 0.  
a) Sterol-B, b) Sterol-B-diacetat

Das breite Multiplett von Sterol B bei  $\delta$  3.55 ppm entspricht nach Lage und Aussehen dem Signal des Methinprotons der  $3\beta$ -OH-Gruppe von  $\beta$ -Sitosterol. Das Methinproton bei  $\delta$  3.87 ppm koppelt mit dem Olefinproton bei 5.62, da beide Signale die Form eines



verbreiterten Dubletts mit  $J = 5$  Hz aufweisen. Einen weiteren Hinweis für eine allylständige OH-Gruppe liefert auch die blaue Farbreaktion mit Antimontrichlorid in Chloroform, die für 7-Hydroxy- $\Delta^5$ -sterole charakteristisch ist<sup>22)</sup>.

Zur Stellung der tertiären OH-Gruppe geben NMR-Messungen am Diacetat mit steigendem Zusatz von  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ <sup>23)</sup> Auskunft. Aus den Messungen geht hervor, daß die Verbindung außer den beiden Acetatgruppen drei tertiäre Methylgruppen aufweist. Gut erkennbar sind auch die beiden Dubletts der 26- und 27-Methylgruppen. Da im Stigmastan nur zwei tertiäre Methylgruppen vorhanden sind, muß die dritte durch Einführung der tertiären OH-Gruppe in das Molekül bedingt sein, damit ist die Stellung an C-20 für 3 $\beta$ ,7 $\xi$ ,20 $\xi$ -Trihydroxystigmast-5-en eindeutig festgelegt. Die Strukturzuordnung wird durch die Massenspektren des Sterols und seines Diacetats gestützt. Charakteristisch sind die Fragment-Ionen  $m/e$  333 und 157 für ein Sterol **3a**, bzw. 417 und 157 für dessen Diacetat **3b**. Die Spaltung zwischen C-20 und C-22 führt zu den Fragment-Ionen **5a** und **5b**, die zwischen C-17 und C-20 zum Fragment-Ion **4** aus beiden Verbindungen.



Im Sterol-B-diacetat erfolgt die Komplexbildung mit dem Europium-Reagens bevorzugt an der freien OH-Gruppe<sup>24)</sup>, da die Größe des Shifts in erster Näherung eine Funktion des Abstandes der beeinflussten Protonen vom Europium ist<sup>25,26)</sup>, sollte die 21-Methylgruppe stärker komplexempfindlich sein als die 18- und diese wiederum stärker als die 19-Methylgruppe. Eine Zuordnung der verschobenen Signale zu denen des nicht komplexierten Ausgangsspektrums zeigt das Diagramm Abb. 4. Man erkennt, daß die Bedingung der Linearität<sup>24)</sup> innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt und die Zuordnung richtig getroffen ist. Im NMR-Spektrum des Sterol-B-diacetats können jetzt die Signale bei  $\delta$  0.87, 1.02 und 1.30 ppm den 18-, 19- und 21-Methylgruppen zugeordnet werden.

<sup>22)</sup> I. M. Heilbron, T. Barr, E. G. Parry und F. S. Spring, J. Chem. Soc. **1936**, 1437; G. A. D. Haslewood, Biochem. J. **33**, 709 (1939), und **36**, 389 (1942).

<sup>23)</sup>  $\text{Eu}(\text{DPM})_3 = \text{Tris}(\text{dipivalatomethanato})\text{europium}$ .

<sup>24)</sup> J. K. M. Sanders und D. H. Williams, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 641 (1971).

<sup>25)</sup> P. V. Demarco, T. K. Elzey, R. B. Lewis und E. Wenkert, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5737 (1970).

<sup>26)</sup> C. C. Hinckley, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5160 (1969).

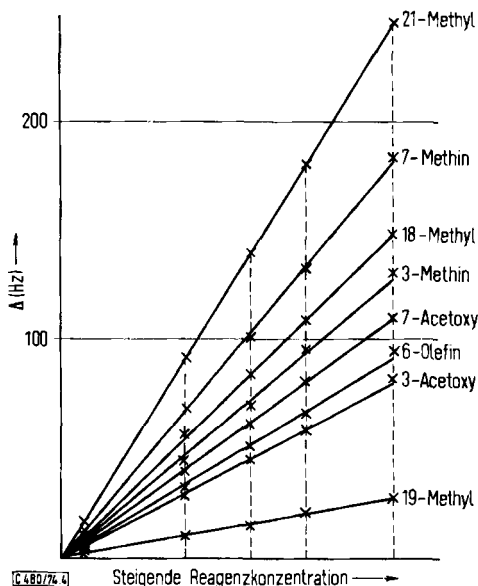


Abb. 4. Differenzen der chemischen Verschiebungen gegen Shiftreagenzkonzentrationen aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Sterol-B-diacetat mit  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$

Tab. 4. Chemische Verschiebungen im  $^1\text{H-NMR}$  von Sterol-B, dessen Diacetat, Dibenzoat und von Vergleichsverbindungen

Sterole	Chemische Verschiebung in $\delta$ (ppm)			
	$\text{CH}_3$ -19	3-H	7-H	6-H
Sterol-B	1.01	3.55	3.87	5.62
$3\beta,7\alpha$ -Dihydroxystigmast-5-en	1.00	3.55	3.85	5.60
$7\alpha$ -Hydroxycholesterol <sup>27)</sup>	1.00	3.55	3.87	5.63
$3\beta,7\beta$ -Dihydroxystigmast-5-en	1.05	3.55	3.84	5.30
$7\beta$ -Hydroxycholesterol <sup>27)</sup>	1.05	3.55	3.84	5.30
Sterol-B-diacetat	1.02	4.65	5.00	5.62
$3\beta,7\alpha$ -Diacetoxystigmast-5-en	1.02	4.65	5.00	5.60
$3\beta,7\beta$ -Diacetoxystigmast-5-en	1.10	4.65	5.07	5.25
Sterol-B-dibenzoat	1.12	4.90	5.25	5.80
$3\beta,7\alpha$ -Dibenzoyloxystigmast-5-en <sup>28)</sup>	1.12	4.90	5.25	5.78
$3\beta,7\beta$ -Dibenzoyloxystigmast-5-en <sup>28)</sup>	1.20	4.90	5.30	5.40

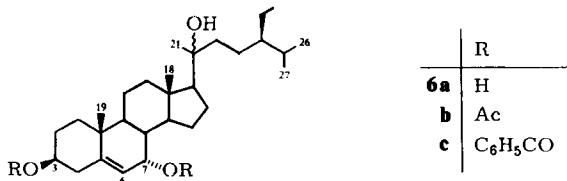
Die Stereochemie der sekundären OH-Gruppen an C-3 und C-7 geht aus dem Vergleich mit Verbindungen bekannter Stereochemie hervor. In Tab. 4 sind für Sterol-B, sein Diacetat und Dibenzoat die  $\delta$ -Werte für die chemische Verschiebung der 19-Methylgruppe und der Protonen 3-H, 7-H und 6-H mit den entsprechenden Werten der Vergleichssubstanzen zusammengestellt. Danach muß Sterol-B die  $3\beta,7\alpha$ -Konfiguration haben, für die auch

<sup>27)</sup> O. Wintersteiner und W. L. Ruigh, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2453 (1942).

<sup>28)</sup> S. S. Deshmane und Sukh Dev, Tetrahedron **27**, 1109 (1971).

der stark negative Drehwert des Sterols und seiner Derivate spricht. Das NMR-Spektrum von  $3\beta,7\alpha$ -Dihydroxystigmast-5-en zeigt bei tieferem Feld einen mit Sterol-B übereinstimmenden Verlauf.

Stimmt man der Annahme zu, daß Sterol-B ebenso wie  $\beta$ -Sitosterol  $24(R)$ -Konfiguration hat, so bleibt nur die Konfiguration an C-20 ungewiß. Das in der Literatur nicht beschriebene Phytosterol ist als  $3\beta,7\alpha,20\xi$ -Trihydroxystigmast-5-en (**6a**), sein Diacetat und Dibenzoat entsprechend **6b** und **6c** zu formulieren.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung der Arbeit. Senor B. Bravo, San Sebastian de la Gomera, sind wir für das Einsammeln des Pflanzenmaterials, Herrn Dr. E. R. Sventenius, Jardin de Aclimatacion de la Orotava, Puerto de la Cruz, und Herrn Stud.-Rat W. Daebel, Kappeln/Schlei, für wertvolle Hilfe zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. F. Caesar, Mainz, haben wir für die Messung und Diskussion einiger NMR-Spektren, Herrn Dr. M. Schiebel, Braunschweig-Stöckheim, für die Messung eines hochauflösenden Massenspektrums zu danken.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert. Für DC und PSC wurde verwendet: Kieselgel GF<sub>254</sub> und PF<sub>254</sub> (ohne Gipszusatz) (Fa. E. Merck); für SC<sup>29)</sup>: Kieselgel 0.05–0.20 mm (Fa. E. Merck) und Aluminiumoxid, neutral, Akt. I (Fa. M. Woelm). Die Substanzen wurden durch UV-Licht oder Besprühen mit konz. Schwefelsäure (z. T. unter Erhitzen auf 150°C) sichtbar gemacht. GC<sup>30)</sup>-Säulenfüllung: 3.8% Silicon Gum Rubber SE 30 auf Chromosorb G – Detektor: FID. Zur Messung und Wiedergabe der NMR- und Massenspektren vgl. die vorangehenden Mitteilungen<sup>1,11)</sup>.

### A. Trennschema

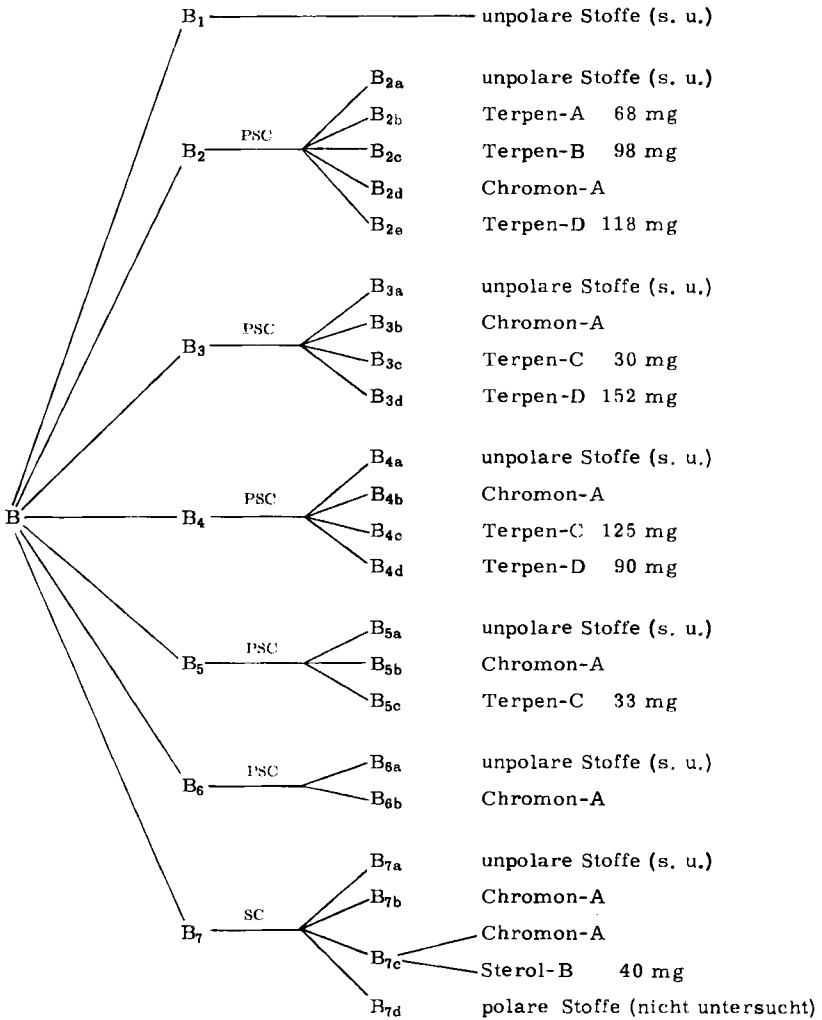
1) *Benzol-Extrakt*: 750 g feingemahlene Drogenblätter von *C. pulverulentum* werden mit 4 Liter Benzol perkoliert. Man engt den Extrakt auf 500 ml ein, versetzt mit 100 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und dampft das Benzol i. Vak. weiter ab bis zur dickflüssigen Konsistenz. Die Masse wird dann auf eine vorbereitete Chromatographiesäule (Ø 7 cm) gegeben, die 20 cm hoch mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und darüber 5 cm hoch mit einer Mischung aus Aktivkohle und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:1) beschickt ist. Durch Waschen mit reinem Benzol (2 Liter) wird *Fraktion A*, mit Benzol/5% Methanol (2 Liter) *Fraktion B* gewonnen.

a) *Fraktion B*: Die i. Vak. eingeeigte und wie vorstehend an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbierte *Fraktion B* wird durch SC an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Äther/Essigester (10:2) als Laufmittel weiter aufgetrennt. Man unterteilt in die Fraktionen B<sub>1</sub> bis B<sub>6</sub> und eluiert mit dem Laufmittel Essigester/2% Methanol die Restfraktion B<sub>7</sub>.

<sup>29)</sup> SC = Säulenchromatographie.

<sup>30)</sup> Hewlett-Packard 7620 Research Chromatograph.

Auftrennungsschema für Fraktion B



Nach DC-Analyse mit Äther liegen in den Fraktionen folgende Gemische vor:

Fraktion	Bestandteile
B <sub>1</sub>	Wachse, Sterol-A
B <sub>2</sub>	Terpen-A, Terpen-B, Terpen-D, Chromon-A
B <sub>3</sub>	Terpen-C, Terpen-D, Chromon-A
B <sub>4</sub>	Terpen-C, Terpen-D, Chromon-A
B <sub>5</sub>	Terpen-C, Chromon-A
B <sub>6</sub>	Chromon-A
B <sub>7</sub>	Chromon-A, Sterol-B, polare Stoffe

B<sub>1</sub> wird mit *Fraktion A<sub>2</sub>* (s. u.) vereinigt. B<sub>2</sub> bis B<sub>5</sub> werden durch PSC (Kieselgelplatten 40 mal 20 cm) mit Äther als Laufmittel weiter aufgetrennt. Nach Randmarkierung eluiert man die einzelnen Zonen mit Aceton und kristallisiert die Terpene aus Äther/n-Hexan-Gemischen. Das Auftrennungsschema für *Fraktion-B* faßt das Ergebnis zusammen.

Aus vorstehendem Trennschema werden alle Fraktionen mit unpolaren Stoffen gesammelt und mit *Fraktion A<sub>2</sub>* (s. u.) vereinigt. Aus den gemeinsam aufgearbeiteten Fraktionen B<sub>2d</sub>, B<sub>3b</sub>, B<sub>4b</sub> und B<sub>5b</sub> fallen 795 mg Chromon-A an, B<sub>6</sub> liefert durch Kristallisation aus Äther 400 mg und durch PSC der Mutterlauge noch 205 mg Chromon-A. B<sub>7</sub> wird durch SC an Kieselgel mit Essigester als Laufmittel, zuletzt unter Zusatz von 3% Methanol, in 4 Fraktionen unterteilt; aus B<sub>7b</sub> gewinnt man 910 mg, aus B<sub>7c</sub> weitere 90 mg Chromon-A und durch wiederholte PSC schließlich reines Sterol-B.

Die Gesamtausbeute an kristallinen Stoffen aus *Fraktion B* beträgt: 68 mg Terpen-A, 98 mg Terpen-B, 188 mg Terpen-C, 360 mg Terpen-D, 2400 mg Chromon-A und 40 mg Sterol-B.

b) *Fraktion A*: Man trennt die stark eingeeengte *Fraktion A* durch SC an Kieselgel vor und erhält mit dem Laufmittel Petroläther (60–90 °C) die *Fraktion A<sub>1</sub>* und mit Chloroform/2% Methanol die restlichen unpolaren Anteile als *Fraktion A<sub>2</sub>*.

*Fraktion A<sub>1</sub>* liefert aus heißem Essigester beim Erkalten das Gemisch der kristallinen n-Alkane.

c) *Fraktion C*: *Fraktion A<sub>2</sub>* wird nach Vereinigung mit den unpolaren Anteilen aus *Fraktion B* als *Fraktion C* durch SC an Kieselgel weiter aufgetrennt; man gewinnt mit dem Laufmittel Chloroform die Fraktionen C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>, mit Chloroform/Essigester (9 : 1) die Fraktionen C<sub>5</sub> bis C<sub>14</sub>.

Fraktion	Menge mg	Aussehen	Konsistenz	Geruch
C <sub>1</sub>	38	farblos	wachsartig	–
C <sub>2</sub>	158	gelblich	wachsartig	–
C <sub>3</sub>	650	gelblich	wachsartig	–
C <sub>4</sub>	70	gelblich	wachsartig	–
C <sub>5</sub>	730	orange	zähflüssig	terpenartig
C <sub>6</sub>	573	orange	zähflüssig	terpenartig
C <sub>7</sub>	304	orange	zähflüssig	terpenartig
C <sub>8</sub>	1712	orange	flüssig	terpenartig
C <sub>9</sub>	1500	orange	dünnflüssig	terpenartig
C <sub>10</sub>	529	orange	zähflüssig	terpenartig
C <sub>11</sub>	637	orange	sehr zähflüssig	terpenartig
C <sub>12</sub>	705	orange	sehr zähflüssig	terpenartig
C <sub>13</sub>	237	hellbraun	glasartig	–
C <sub>14</sub>	105	hellbraun	glasartig	–

Aus einer Lösung von C<sub>3</sub> in heißem Essigester kristallisiert beim Erkalten das Gemisch der Wachsester, aus einer entsprechenden Lösung von C<sub>11</sub> das Gemisch der n-Alkanole. Aus C<sub>12</sub> wird durch PSC (Kieselgel, Äther/n-Hexan 1 : 1) Sterol-A gewonnen.

Die Ausbeuten an unpolaren Stoffen betragen: 940 mg n-Alkane, 528 mg Wachsester, 420 mg n-Alkanole und 312 mg Sterol-A.

2) *Methanol-Extrakt*: Die mit Benzol perkolierten Blätter werden mit heißem Methanol extrahiert. Man verdünnt den auf 250 ml eingeeengten Extrakt mit 50 ml Wasser und schüttelt mit Chloroform aus. Aus dem Wasser/Methanol-Gemisch fallen langsam 1.3 g rohes Rutin, das nach Umkristallisieren aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 188–189°C bildet<sup>31)</sup>.

### B. Wachsfraktionen

*n-Alkane*:  $C_nH_{2n+2}$ ,  $n = 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35$ . Schmp. 69–70°C (aus Essigester). – IR (KBr): 2955, 2920, 2850, 1474, 1465, 730, 720  $cm^{-1}$ . – NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.27 ppm s und 0.88 m. – MS:  $m/e$  436 (82%), 450 (18), 464 (100). – GC (Pentan): Säule SE 30, Temp. 290°C, Retentionszeiten (in s): 203 ( $C_{29}$ ), 252 ( $C_{30}$ ), 309 ( $C_{31}$ ), 385 ( $C_{32}$ ), 472 ( $C_{33}$ ), 587 ( $C_{34}$ ).

*Wachsester*: Schmp. 70–72°C (aus Essigester). – IR (KBr): 2950, 2915, 2845, 1747, 1472, 1463, 1376, 1190, 1175, 728, 718  $cm^{-1}$ .

*n-Alkanole*:  $C_nH_{2n+1}OH$ ,  $n = 22, 24, 25, 26, 27, 28, 30, 32$ . Schmp. 83–84°C (aus Aceton). – IR (KBr): 3400 (OH) und 1060  $cm^{-1}$  ( $CH_2-OH$ ). – MS:  $m/e$  448 (16%), 420 (17), 392 (55), 378 (7), 364 (100), 350 (5), 336 (20), 322 (5), 308 (7). – GC: Silylierung mit Hexamethyldisilazan in DMF; Säule SE 30, Temp. 285°C, Retentionszeiten (in s): 108 ( $C_{22}$ ), 165 ( $C_{24}$ ), 203 ( $C_{25}$ ), 253 ( $C_{26}$ ), 312 ( $C_{27}$ ), 387 ( $C_{28}$ ), 592 ( $C_{30}$ ), 915 ( $C_{32}$ ).

### C. Phytosterole

*Sterol-A* ( $\beta$ -Sitosterol): Schmp. 135–137°C (aus Methanol),  $[\alpha]_D^{20} = -36.3^\circ$  ( $c = 1$  in  $CHCl_3$ ) (Lit.<sup>32)</sup> Schmp. 134–137°C,  $[\alpha]_D^{20} = -35.3^\circ$ . – IR (KBr): 3400, 1062, 1053, 967, 955  $cm^{-1}$ . – NMR ( $CDCl_3$ ):  $CH_3-18$   $\delta$  0.68 ppm s,  $CH_3-19$  1.02 s, 3-H 3.5 m (breit), 6-H 5.38 m, 5.15 (1/2 H). – MS:  $M^+$   $m/e$  414 (100%), 412 (11), 399 (14), 396 (21), 394 (2), 381 (11), 329 (17), 303 (25), 273 (14), 255 (16), 231 (10), 213 (15).

*Sterol-A-acetat*: Schmp. 121–123°C (aus Methanol),  $[\alpha]_D^{20} = -40.3^\circ$  ( $c = 1$  in  $CHCl_3$ ) (Lit.<sup>32)</sup> Schmp. 120–123°C,  $[\alpha]_D^{21} = -38.5^\circ$ . – IR (KBr): 1730, 1247, 1035  $cm^{-1}$ . – NMR ( $CDCl_3$ ): 3-H  $\delta$  4.65 ppm m (breit), 6-H 5.40 m, 5.15 m (1/2 H). – MS:  $M^+$   $m/e$  456 (1%), 454 (0.4), 396 (100), 394 (18).

GC von Sterol-A: Das Sterol wird mit Hexamethyldisilazan in DMF bei Raumtemp. silyliert; Säule SE 30, Temp. 290°C, Retentionszeiten und Integration:

$\beta$ -Sitosterol	378 s	81%
Stigmasterol	327 s	19%

*Sterol-B* ( $3\beta,7\alpha,20\xi$ -Trihydroxystigmast-5-en) (6a): Schmp. 171–173°C (aus Äther/n-Hexan),  $[\alpha]_D^{20} = -99^\circ$  ( $c = 1$  in  $CHCl_3$ ).  $C_{29}H_{50}O_3$  (446.4) nach hochauflösendem MS:

$m/e = 428.3667$  (ber. 428.3654 für  $C_{29}H_{48}O_2$ )  $M^+ - H_2O$ ,

$m/e = 410.3554$  (ber. 410.3548 für  $C_{29}H_{46}O$ )  $M^+ - 2H_2O$ ,

$m/e = 392.3444$  (ber. 392.3443 für  $C_{29}H_{44}$ )  $M^+ - 3H_2O$ .

MS:  $m/e$  428 (3%), 410 (10), 408 (4), 392 (100), 390 (8), 377 (20), 333 (3), 297 (8), 279 (10), 273 (12), 251 (35), 211 (28), 197 (22), 157 (38). – IR (KBr): 3410 (OH), 1667 (C=C), 1053  $cm^{-1}$  (CH–OH). – NMR ( $CDCl_3$ ):  $CH_3-18$   $\delta$  0.90 ppm s,  $CH_3-19$  1.01 s,  $CH_3-21$  1.30 s, 3-H 3.55 m (breit), 7-H 3.87 diffuses d ( $J$  ca. 5 Hz), 6-H 5.62 diffuses d ( $J$  ca. 5 Hz), 3  $\times$  OH 1.50 s (austauschbar mit  $D_2O$ ).

*Sterol-B-diacetat* ( $3\beta,7\alpha$ -Diacetoxy-20 $\xi$ -hydroxystigmast-5-en) (6b):  $C_{33}H_{54}O_5$  (530.4), Schmp. 174–177°C (aus n-Hexan),  $[\alpha]_D^{20} = -173.7^\circ$  ( $c = 1$  in  $CHCl_3$ ). – MS:  $M^+ - CH_3$   $m/e$  515 (1%), 470 (45), 452 (2), 428 (38), 417 (74), 410 (17), 392 (14), 377 (3), 357 (21), 314 (24), 297 (94),

<sup>31)</sup> Zur Charakterisierung, vgl. l.c.<sup>11)</sup>.

<sup>32)</sup> W. Sucrow, Chem. Ber. 99, 2765 (1966).

279 (10), 272 (21), 254 (100), 239 (17), 159 (35), 157 (40). – IR (KBr): 3495 (OH), 1720 (C=O), 1666 (C=C), 1258, 1235, 1030, 1010  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$ -18  $\delta$  0.87 ppm s,  $\text{CH}_3$ -19 1.02 s,  $\text{CH}_3$ -21 1.30 s, OH 1.34 s (austauschbar mit  $\text{D}_2\text{O}$ ), 2  $\times$  Acetyl 2.04 und 2.05 s, 3-H 4.65 m (breit), 7-H 5.0 m, 6-H 5.62 m (breit).

*Sterol-B-dibenzoat (3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -Dibenzoyloxy-20 $\xi$ -hydroxystigmast-5-en)* (6c):  $\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{O}_5$ , Schmp. 149–152°C,  $[\alpha]_D^{20} = -109.0^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). – IR (KBr): 3530 (OH), 1710 (C=O), 1665  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). – NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$ -18  $\delta$  0.90 ppm s,  $\text{CH}_3$ -19 1.12 s,  $\text{CH}_3$ -21 1.28 s, 3-H 4.9 m (breit), 7-H 5.25 m, 6-H 5.8 d, OH 1.36 s (austauschbar mit  $\text{D}_2\text{O}$ ).

#### D. Vergleichssubstanzen<sup>33)</sup>

*3 $\beta$ -Acetoxystigmast-5-en-7-on*<sup>34)</sup>: 520 mg  $\beta$ -Sitosterolacetat und 500 mg Quecksilber(II)-bromid werden in 500 ml *tert*-Butylalkohol gelöst. Man bestrahlt die in einem Quarzgefäß befindliche Lösung im UV-Reaktor bei  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  unter Durchleiten von Luft eine Stunde. Das auf 50 ml eingeeengte Filtrat wird mit 200 ml Petroläther (30–60°C) verdünnt und wiederholt mit Wasser gewaschen. Der Rückstand der organischen Phase wird aus Äthanol kristallisiert: Schmp. 174 bis 179°C,  $[\alpha]_D^{20} = -95.7^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ), Ausb. 440 mg (82%) (Lit.<sup>28)</sup> Schmp. 177–179°C,  $[\alpha]_D^{20} = -97.8^\circ$ .

*Reduktion mit Lithiumalanat*: 207 mg des vorstehenden Ketons werden mit überschüss.  $\text{LiAlH}_4$  in Äther reduziert. Das Gemisch der Epimeren wird durch PSC an Kieselgel mit Äther als Laufmittel aufgetrennt.

Aus der Zone mit größerem  $R_F$ -Wert werden 127 mg (67%) des  $\beta$ -Epimeren, aus der Zone mit kleinerem  $R_F$ -Wert 40 mg (21%) des  $7\alpha$ -Epimeren erhalten.

*3 $\beta$ ,7 $\beta$ -Dihydroxystigmast-5-en*: Wachsartige Kristalle vom Schmp. 201–208°C (aus Methanol),  $[\alpha]_D^{20} = -75.0^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). – IR (KBr): 3360 (OH), 1670 (C=C), 1055  $\text{cm}^{-1}$  (CH–OH). – NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$ -18  $\delta$  0.69 ppm s,  $\text{CH}_3$ -19 1.05 s, 3-H 3.55 (breit), 7-H 3.84 m, 6-H 5.30 m.

*3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -Dihydroxystigmast-5-en*: Wachsartige Kristalle vom Schmp. 170–173°C (aus Methanol),  $[\alpha]_D^{20} = +6.0^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). – IR (KBr): 3600, 3400, 3270 (sh) (OH), 1663 (C=C), 1055  $\text{cm}^{-1}$  (CH–OH). – NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$ -18  $\delta$  0.68 ppm s,  $\text{CH}_3$ -19 1.00 s, 3-H 3.55 m (breit), 7-H 3.85 m, 6-H 5.60 d ( $J = 5 \text{ Hz}$ )<sup>35)</sup>.

*3 $\beta$ ,7 $\beta$ -Dibenzoyloxystigmast-5-en*<sup>28)</sup>: NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$ -18 0.76 ppm s,  $\text{CH}_3$ -19 1.20 s, 3-H 4.9 m (breit), 7-H 5.3 m, 6-H 5.4 m.

*3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -Dibenzoyloxystigmast-5-en*<sup>28)</sup>: NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$ -18 0.72 ppm s,  $\text{CH}_3$ -19 1.12 s, 3-H 4.9 m (breit), 7-H 5.25 m, 6-H 5.78 d ( $J = 5 \text{ Hz}$ ).

*7 $\beta$ -Hydroxycholesterol*<sup>27)</sup>: NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$ -18  $\delta$  0.69 ppm s,  $\text{CH}_3$ -19 1.05 s, 3-H 3.55 m (breit), 7-H 3.84 m, 6-H 5.30 m.

*7 $\alpha$ -Hydroxycholesterol*<sup>27)</sup>: NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$ -18  $\delta$  0.69 ppm s,  $\text{CH}_3$ -19 1.00 s, 3-H 3.55 m (breit), 7-H 3.87 m, 6-H 5.63 d ( $J = 5 \text{ Hz}$ ).

<sup>33)</sup> Darstellung nach neuen Verfahren und Ergänzung von Literaturdaten.

<sup>34)</sup> Unter Anwendung der Methode von N. Friedman, M. Gorodetsky und Y. Mazur, J. C. S. Chem. Commun. 1971, 874.

<sup>35)</sup> Vgl. l.c.<sup>28)</sup> mit abweichenden NMR-Daten: 3-H 3.42 m, 7-H 3.79 m, 6-H 5.2 d (breit).

**E. Cumarin-A**

*7-Hydroxy-6-methoxy-8-(3-methyl-2-butenyl)cumarin* (1): Gelbe Nadeln vom Schmp. 172 bis 174 °C (aus Äther/n-Hexan). – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  211 nm (log  $\epsilon$  4.60), 346.5 (4.10). – MS: M<sup>+</sup> *m/e* 260 (74%), 204 (100). – NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4-H 7.58 ppm d (*J* = 10 Hz), 5-H 6.73 s, OH 6.29 s (austauschbar mit D<sub>2</sub>O), 3-H 6.25 d (*J* = 10 Hz), 2'-H 5.31 t (*J* = 7.5 Hz), OCH<sub>3</sub> 3.95 s, 1'-H<sub>2</sub> 3.57 d (*J* = 7.5 Hz), 3'-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1.85 und 1.70 s.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (260.3) Ber. C 69.21 H 6.20 Gef. C 69.03 H 6.25

Die Verbindung stimmt in allen Eigenschaften mit synthetischem Cedrelopsin<sup>15,16</sup> überein.

[480/74]