

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 74¹⁾

Notiz über ein neues Sesquiterpen-Glycosid aus *Carthamus oxyacantha*

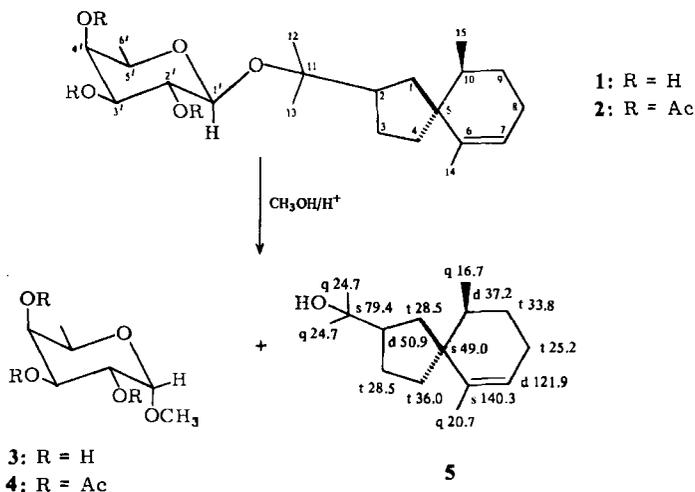
Abdolhossein Rustaiyan^{*)}, Baratollah Behjati^{*)} und Ferdinand Bohlmann^{***)}

Department of Chemistry, Faculty of Science, National University of Iran^{*)},
Eveen, Teheran, Iran, und

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin^{**)},
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 29. März 1976

Der Chloroformextrakt der im Iran heimischen *Carthamus oxyacantha* (Tribus *Cynareae*, Fam. *Compositae*) liefert als Hauptinhaltsstoff der oberirdischen Teile eine optisch aktive Verbindung der Summenformel $C_{21}H_{36}O_5$, die mit Acetanhydrid ein Triacetat liefert. Das ¹H-NMR-Spektrum läßt vermuten, daß es sich um ein Sesquiterpen-glycosid handelt. Entsprechend erhält man durch saure Hydrolyse einen Sesquiterpen-alkohol der Summenformel $C_{15}H_{26}O$, dessen ¹H-NMR-Spektrum erkennen läßt, daß ein tertiärer Alkohol vorliegen muß [–C(OH)(CH₃)₂ s δ = 1.20 ppm (6)]. Außerdem erkennt man ein Methylidublett bei δ = 0.92 ppm (*J* = 7), ein olefinisches Methylsignal als dt 1.67 (*J* = 1; 1) sowie ein verbreitertes t 5.31 (*J* = 4). Entkopplungsexperimente und das Spektrum nach Zusatz von Eu(fod)₃ sprechen zusammen mit dem ¹³C-NMR-Spektrum für das Vorliegen von Hinesol (5). Diese Annahme wurde durch Vergleich mit authentischem Material²⁾ gesichert.



¹⁾ 73. Mittel.: F. Bohlmann, A. Suwita und P. K. Mahanta, Chem. Ber. 109, 3570 (1976).

²⁾ Herrn Prof. Dr. V. Herout, Institut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften, Prag, danken wir für die Vergleichsprobe.

Eine eingehende Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des acetylierten Glycosids und des bei der sauren Methanolyse nach Acetylierung erhaltenen Zuckerderivates führen zu dem Schluß, daß ein β -Fucopyranosid des Hinesols als Naturstoff vorliegen dürfte. Hierfür sprechen die beobachteten Kopplungskonstanten für die H-Atome des Zuckerteils, die durch Entkopplungen eindeutig gesichert werden konnten. Durch Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure erhält man entsprechend eine rechtsdrehende Desoxyhexose, deren spektroskopische Daten mit denen authentischer Fucose übereinstimmen. Dem Naturstoff kommt somit die Konstitution und Konfiguration **1** zu.

Hinesol (**5**) ist bisher bei Compositen nur aus der ebenfalls zu der Tribus *Cynareae* gehörenden *Actractylodes lancea*³⁾ isoliert worden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung des 270 MHz-Geräts.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: In CCl_4 , Beckman IR 9. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: In CDCl_3 , Bruker WH 270, δ -Werte in ppm (TMS als innerer Standard). — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: In CDCl_3 , Varian CFT 20. — Massenspektren: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV).

$^1\text{H-NMR}$ -Signale für **2**, **4** und **5** (270 MHz, CDCl_3 , δ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard)

	2	<i>J</i> (Hz)	4	5	+ Eu(fod) ₃ ^{a)}	<i>J</i> (Hz)
1 α -H	}	m 1.5–1.7		m 1.58	m 4.32	
1 β -H				m 1.70	dd 3.81	<i>J</i> _{1α,1β} = 13
2-H				m 1.80	m 5.45	
3 α -H				m 1.40	m 4.32	
3 β -H				m 1.58	m 3.94	
4-H			m 1.60	m 2.62		
7-H	t(br) 5.29	<i>J</i> _{7,8} = 4		t(br) 5.31	s(br) 5.45	
8-H	m 1.93	<i>J</i> _{7,14} = 1.5		m 1.93	m 2.15	<i>J</i> _{8,9} = 5
9 α -H	}	1.3		m 1.65	m 1.88	<i>J</i> _{9α,9β} = 13
9 β -H				m 1.40	m 1.74	
10-H	m 1.6	<i>J</i> _{10,15} = 7		m 1.60	ddq 2.26	<i>J</i> _{9β,10} = 8
12-H	s 1.23			} s 1.20	s 4.74	
13-H	s 1.17				s 4.71	
14-H	dt 1.68			dt 1.67	s(br) 1.16	
15-H	d 0.90			d 0.92	d 1.52	
1'-H	d 4.62	<i>J</i> _{1',2'} = 7.5	d 4.94 ^{b)}			
2'-H	dd 5.14	<i>J</i> _{2',3'} = 10.5	dd 5.16			
3'-H	dd 5.02	<i>J</i> _{3',4'} = 3.5	dd 5.36			
4'-H	dd 5.21	<i>J</i> _{4',5'} = 1	dd 5.29			
5'-H	dq 3.75	<i>J</i> _{5',6'} = 7	dq 4.13			
6'-H	d 1.20		d 1.17			
OAc	s 2.18		s 2.17			
	s 2.02		s 2.09			
	s 1.97		s 1.99			
OCH ₃	–		s 3.38			

^{a)} Ca. 0.2 mol, bezogen auf **5** (Kopplungen wurden durch Doppelresonanz ermittelt).

^{b)} *J*_{1,2} = 7.5 Hz; *J*_{2,3} = 10.5; *J*_{3,4} = 3.5; *J*_{4,5} = 1; *J*_{5,6} = 7.

³⁾ W. Chow, O. Motil und F. Sorm, Collect. Czech. Chem. Commun. **27**, 1914 (1962).

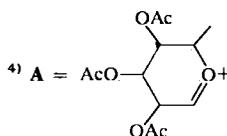
Isolierung von Hinesol-β-D-fucopyranosid (1): 1 kg lufttrockene oberirdische Teile von *Carthamus oxyacantha* wurden zerkleinert und mit Chloroform extrahiert. Den Extrakt trennte man zunächst grob durch Säulenchromatographie (SC) (SiO₂, Akt.-St. II). Mit Äther eluierte man 1350 mg 1, das durch Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO₂/GF 254) (Benzol/CH₃OH 9:1) weiter gereinigt wurde. Farblose Kristalle aus Äther, Schmp. 145–148 °C. – MS: M⁺ m/e = 368.256 (1%) (ber. für C₂₁H₃₆O₅ 368.256); – Zuckerrest 205 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} c = \frac{589}{-35.5} \quad \frac{578}{-37.8} \quad \frac{546}{-42.5} \quad \frac{436}{-76.5} \quad \frac{365 \text{ nm}}{-131.0^\circ} \quad (c = 3.51, \text{CHCl}_3)$$

100 mg 1 erwärmte man in 2 ml Acetanhydrid und 0.1 ml Pyridin 30 min auf 70 °C. Nach Eindampfen i. Vak. und Neutralwaschen erhielt man nach DC (Äther/Petroläther 1:1) 110 mg 2, zähes farbloses Öl. – IR: OAc 1750, 1250 cm⁻¹. – MS: M⁺ –; A⁴⁾ 273.096 (32%) (ber. für C₁₂H₁₇O₇ 273.097); C₁₅H₂₅⁺ 205 (91); C₁₅H₂₄⁺ 204 (100); C₁₂H₁₇⁺ 161 (95).

200 mg 1 erwärmte man in 5 ml Methanol 3 h mit 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure zum Sieden. Nach Zugabe von Kaliumcarbonat-Lösung nahm man in Äther auf und erhielt nach DC (Ä/PÄ 1:3) aus dem Eindampfrückstand 70 mg 5, identisch mit authent. Material²⁾. Die eingedampfte wäßrige Phase extrahierte man mit Methanol, dampfte ein und erhitzte mit 2 ml Acetanhydrid und 0.1 ml Pyridin 30 min auf 70 °C. Man erhielt nach DC (Ä/PÄ 1:3) 60 mg 4, zähes Öl. – IR: OAc 1750, 1245 cm⁻¹.

100 mg 1 erwärmte man mit 3 ml 3 N H₂SO₄ 3 h auf 70 °C. Nach dem Erkalten extrahierte man mit Äther, neutralisierte die wäßrige Phase mit Natriumhydrogencarbonat und dampfte i. Vak. zur Trockene. Den Salzbrei extrahierte man mit Methanol und erhielt rohe rechtsdrehende Fucose, die mit Acetanhydrid acetyliert wurde. Man erhielt das gleiche Gemisch von α- und β-Tetraacetylfucose wie aus authent. L-Fucose (DC-Vergleich und Vergleich der ¹H-NMR-Spektren bei 270 MHz).



[131/76]