

Pentanortriterpenoide aus *Azadirachta indica*

A. Juss (*Meliaceae*)

Wolfgang Kraus* und Rudolf Cramer

Institut für Chemie der Universität Hohenheim, Lehrstuhl für Organische Chemie,
Garbenstr. 30, D-7000 Stuttgart 70

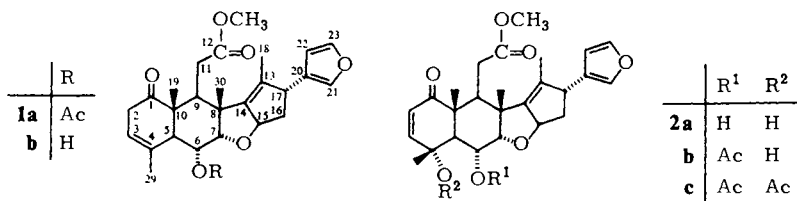
Eingegangen am 1. Dezember 1980

Aus Samenöl, Blättern und Rinde von *Azadirachta indica* A. Juss (*Meliaceae*) wurden erstmals Pentanortriterpenoide isoliert. Nimbinen (**1a**), 6-Desacetylnimbinen (**1b**), Nimbandiol (**2a**) und 6-O-Acetylnimbandiol (**2b**) finden sich im Samenöl, **1a**, **b** und **2a** in den Blättern, **1a** und **b** in der Rinde. Die Konstitutionen wurden NMR-spektroskopisch zugeordnet.

Pentanortriterpenoids from *Azadirachta indica* A. Juss (*Meliaceae*)

Pentanortriterpenoids have been isolated for the first time from seed oil, leaves, and bark of *Azadirachta indica*. Nimbinene (**1a**), 6-deacetylnimbinene (**1b**), nimbandiol (**2a**), and 6-O-acetylnimbandiol (**2b**) have been found in the seed oil, **1a**, **b**, and **2a** in the leaves, **1a** and **b** in the bark. The structure determination was carried out by NMR spectroscopy.

Pentanortriterpenoide sind bisher als Inhaltsstoffe des Neem-Baums, *Azadirachta indica* A. Juss (*Meliaceae*), nicht bekannt geworden. Wir berichten im folgenden über die Isolierung und Konstitutionsaufklärung von Nimbinen (**1a**), 6-Desacetylnimbinen (**1b**), Nimbandiol (**2a**)¹⁾ und 6-O-Acetylnimbandiol (**2b**) aus Früchten, Blättern und Rinde des Neem-Baums.



Verteilung des aus dem Samenöl durch Extraktion mit Ethanol gewonnenen „Neem-Extractive“²⁾ mit Petrolether/Methanol/Wasser und nachfolgende Chromatographie der Methanol-Phase an Kieselgel ergab neben den bereits bekannten Inhaltsstoffen Nimbin³⁾, 6-Desacetylnimbin⁴⁾, Salannin⁵⁾ und Epoxyazadiradion⁶⁾ sowie den neuen Tetranortriterpenoiden Desacetylsalannin, Salannol und Diacetylvilasinin⁷⁾ ein Gemisch der Komponenten **1a**–**2b**, die durch RP-Chromatographie getrennt wurden. **1a**, **b** und **2a** erhielt man zunächst durch Chromatographie der Etherextrakte aus den Blättern²⁾ sowie **1a** und **b** aus den Etherextrakten der Rinde²⁾. Die Konstitutionszuordnung erfolgte aufgrund der IR-, Massen- und NMR-Spektren mit Hilfe von Doppel-

resonanzmessungen, Messungen des Nuclear-Overhauser-Effekts (NOE) im FT-Differenzspektrum und selektiver ^{13}C - ^1H -Entkopplung. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden vollständig zugeordnet.

Tab. 1. ^1H -NMR-Spektren von **1a**, **b** und **2a-c** (CDCl_3 , δ bezogen auf TMS = 0), Kopplungskonstanten in Hz

	1a ^{a)}	1b ^{b)}
2-H α	2.90 (dddq, $J_{2\alpha,2\beta} = 19.5$, $J_{2\alpha,3} = 5.5$, $J_{2\alpha,5} =$ 1.5 , $J_{2\alpha,29} = 1$)	2.86 (dddt, $J_{2\alpha,2\beta} = 19.4$, $J_{2\alpha,3} = 5.6$, $J_{2\alpha,5} =$ 0.8 , $J_{2\alpha,29} = 1$)
2-H β	3.01 (dddq, $J_{2\beta,3} = 3$, $J_{2\beta,5} = 2$, $J_{2\beta,29} = 1$)	2.97 (dddt, $J_{2\beta,3} = 3$, $J_{2\beta,5} = 1.8$, $J_{2\beta,29} = 1$, $J_{2\alpha,2\beta} = 19.4$)
3-H	5.60 (dddq, $J_{3,5} = 1$, $J_{2\alpha,3} = 5.5$, $J_{2\beta,3} = 3$, $J_{3,29} = 1$)	5.57 (dddt, $J_{3,5} = 1$, $J_{2\alpha,3} = 5.6$, $J_{2\beta,3} =$ 3 , $J_{3,29} = 1$)
5-H	3.30 (d _{br.} , $J_{5,6} = 12.5$)	2.91 (d _{br.} , $J_{5,6} = 12.5$)
6-H	5.36 (dd _{br.} , $J_{5,6} = 12.5$, $J_{6,7} = 3.5$)	4.00 (dd, $J_{5,6} = 12.5$, $J_{6,7} = 3.5$)
7-H	4.08 (d, $J_{7,6} = 3.5$)	4.03 (d, $J_{7,6} = 3.5$)
9-H	2.74 (t, $J_{9,11\alpha} = J_{9,11\beta} = 6$)	2.64 (dd, $J_{9,11\alpha} = 5.8$, $J_{9,11\beta} = 4.4$)
11-H α	2.82 (dd, $J_{11\alpha,11\beta} = 16.5$, $J_{9,11\alpha} = 6$)	2.79 (dd, $J_{11\alpha,11\beta} = 16$, $J_{11\alpha,9} = 5.8$)
11-H β	2.26 (dd, $J_{11\beta,11\alpha} = 16.5$, $J_{9,11\beta} = 6$)	2.22 (dd, $J_{11\beta,11\alpha} = 16$, $J_{11\beta,9} = 4.4$)
15-H	5.50 (dddq, $J_{15,16\alpha} = 6.8$, $J_{15,16\beta} = 8$, $J_{15,17} = 1$, $J_{15,18} = 2$)	5.44 (dddq, $J_{15,16\alpha} = 6.8$, $J_{15,16\beta} = 7$, $J_{15,17} = 1$, $J_{15,18} = 1.6$)
16-H α	2.17 (dd _{br.} , $J_{16\alpha,16\beta} = 12$, $J_{15,16\alpha} = 6.8$)	2.16 (dd _{br.} , $J_{16\alpha,16\beta} = 11.8$, $J_{16\alpha,15} = 6.8$)
16-H β	2.04 (ddd, $J_{16\beta,17} = 8.5$, $J_{16\alpha,16\beta} = 12$, $J_{15,16\beta} = 8$)	2.04 (dd _{br.} , $J_{16\beta,15} = 7$, $J_{16\beta,17} = 8.2$)
17-H	3.64 (d _{br.} , $J_{17,18} = 1$)	3.66 (d _{br.} , $J_{17,15} = 1$)
18-H	1.68 (dd, $J_{18,15} = 2$, $J_{18,17} = 1$)	1.67 (d _{br.} , $J_{15,18} = 1.6$)
19-H	1.12 (s)	1.04 (s)
21-H	7.32 (m)	7.32 (m)
22-H	6.28 (m)	6.27 (m)
23-H	7.22 (m)	7.21 (m)
29-H	1.78 (m)	2.04 (s)
30-H	1.38 (s)	1.30 (s)
OH	—	—
OH	—	—
CO ₂ CH ₃	3.57 (s)	3.57 (s)
OCOCH ₃	2.14 (s)	—

Tab. 1 (Fortsetzung)

	2a ^{b)}	2b ^{c)}	2c ^{d)}
2-H	5.75 (d, $J_{2,3} = 10.2$)	5.79 (d, $J_{2,3} = 10$)	5.85 (d, $J_{2,3} = 10$)
3-H	6.53 (d, $J_{3,2} = 10.2$)	6.50 (d, $J_{2,3} = 10$)	6.74 (d, $J_{2,3} = 10$)
5-H	2.66 (d, $J_{5,6} = 11.5$)	3.07 (d, $J_{5,6} = 12.5$)	3.72 (d, $J = 12$)
6-H	4.24 (ddd, $J_{\text{HCOH}} = 7.5$, $J_{6,7} = 3.5$, $J_{5,6} = 11.5$)	5.47 (dd, $J_{5,6} = 12.5$, $J_{6,7} = 3$)	5.46 (dd, $J_{6,7} = 3$, $J_{5,6} = 12$)
7-H	3.99 (d, $J_{7,6} = 3.5$)	4.08 (d, $J_{6,7} = 3$)	3.97 (d, $J = 3$)
9-H	2.70 (dd, $J_{9,11\alpha} = 6$, $J_{9,11\beta} = 4$)	2.79 (t, $J_{9,11\alpha} = J_{9,11\beta} = 6$)	} 3.00–2.74 (m)
11-H α	2.91 (dd, $J_{11\alpha,11\beta} = 16.5$, $J_{9,11\alpha} = 6$)	2.90 (dd, $J_{11\alpha,11\beta} = 16$, $J_{9,11\alpha} = 6$)	
11-H β	2.18 (dd, $J_{11\beta,11\alpha} = 16.5$, $J_{9,11\beta} = 4$)	2.22 (dd, $J_{11\alpha,11\beta} = 16$, $J_{9,11\beta} = 6$)	2.40–1.98 (m)
15-H	5.48 (dddq, $J_{15,16\alpha} = 7$, $J_{15,16\beta} = 7$, $J_{15,17} = 1$, $J_{15,18} = 1.8$)	5.55 (dddq, $J_{15,16\alpha} = 7$, $J_{15,16\beta} = 7$, $J_{15,17} = 1$, $J_{15,18} = 1.7$)	5.52 (m)
16-H α	2.16 (dd _{br.} , $J_{16\alpha,16\beta} = 12$, $J_{15,16\alpha} = 7$)	2.21 (dd, $J_{16\alpha,16\beta} = 12$, $J_{16\alpha,15} = 7$)	} 2.40–1.98 (m)
16-H β	2.02 (ddd, $J_{16\beta,17} = 8$, $J_{16\alpha,16\beta} = 12$, $J_{16\beta,15} = 7$)	2.05 (ddd, $J_{16\beta,17} = 8$, $J_{16\beta,15} = 7$, $J_{16\alpha,16\beta} = 12$)	
17-H	3.65 (d _{br.} , $J_{16\beta,17} = 8$)	3.66 (d _{br.} , $J_{16\beta,17} = 8$)	3.63–3.58 (m)
18-H	1.67 (d, $J_{18,15} = 1.8$)	1.68 (d, $J_{15,18} = 1.7$)	1.66 (d, $J = 1.6$)
19-H	1.16 (s)	1.25 (s)	1.26 (s)
21-H	7.33 (m)	7.33 (m)	7.31 (m)
22-H	6.26 (m)	6.32 (m)	6.32 (m)
23-H	7.21 (m)	7.23 (m)	7.22 (m)
29-H	1.58 (s)	1.39 (s)	1.53 (s)
30-H	1.30 (s)	1.37 (s)	1.35 (s)
OH	4.29 (s) ^{e)}	3.30 (s)	–
OH	3.14 (d) ^{f)}	–	–
CO ₂ CH ₃	3.63 (s)	3.64 (s)	3.62 (s)
OCOCH ₃	–	2.22 (s)	2.14 (s) und 2.01 (s)

a) 500 MHz. – b) 360 MHz. – c) 300 MHz. – d) 90 MHz. – e) C-4-OH. – f) C-6-OH.

Nimbinen (1a) und 6-Desacetylnimbinen (1b)

Die Summenformel C₂₈H₃₄O₇ von **1a** wurde aus der Elementaranalyse ermittelt. Die NMR-Spektren (Tab. 1 und 2) stimmen weitgehend mit den Spektren des Nimbins³⁾ überein. Danach besitzt **1a** ein C-Seco-Grundskelett mit einem α -ständigen Furanyling an C-17, einer tetrasubstituierten Doppelbindung in Ring D, einer Sauerstoffbrücke von C-7 nach C-15, einer Methoxycarbonylfunktion an C-11, einer sekundären Acet-

oxygruppe an C-6 sowie tertiären Methylgruppen an C-8, C-10 und C-13: Entkopplung des Triplets bei $\delta = 2.74$ (9-H) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vereinfacht die Signale von 11-H α ($\delta = 2.82$, dd) und 11-H β ($\delta = 2.26$, dd) zu einem AB-System. Das AMX-System von 5-H ($\delta = 3.30$), 6-H (5.36) und 7-H (4.08) läßt sich durch Einstrahlung auf das 6-H-Signal bei $\delta = 5.36$ zuordnen. Beim Entkoppeln von 15-H ($\delta = 5.50$) vereinfacht sich das 18-H-Signal (1.68, dd) zu einem Dublett, 16-H α und 16-H β ($\delta = 2.17$ und 2.04) ergeben Dubletts von Dubletts, und das Signal von 17-H ($\delta = 3.64$) wird schärfer.

Tab. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **1a**, **b** und **2a–c** (22.63 MHz, CDCl_3 , δ bezogen auf TMS = 0)

C-Atom	1a	1b	2a	2b	2c
1	212.30 s	213.18 s	202.49 s	201.81 s	200.93 s
2	39.95 t	40.08 t	124.74 d	124.42 d	125.65 d
3	126.16 d	119.25 d	151.88 d	151.30 d	148.44 d
4	136.87 s	139.04 s	70.95 s	70.11 s	79.66 s
5	43.16 d	47.42 d	50.18 d	48.30 d	43.74 d
6	69.23 d	66.50 d	67.31 d	70.73 d	68.25 d
7	85.25 d	86.52 d	87.40 d	84.77 d	85.42 d
8	47.86 s	47.42 s	47.94 s	48.46 s*)	49.37 s*)
9	37.02 d	37.27 d	38.68 d	38.68 d	38.48 d
10	49.47 s	49.70 s	47.65 s	48.10 s*)	47.91 s*)
11	33.54 t	33.70 t	34.03 t	34.10 t	34.22 t
12	173.56 s	173.69 s	173.53 s	173.40 s	173.33 s
13	135.24 s	134.92 s	134.98 s	135.44 s	135.18 s
14	146.49 s	147.43 s	146.49 s	145.90 s	146.10 s
15	86.94 d	88.19 d	86.78 d	87.27 d	87.07 d
16	41.41 t	41.44 t	41.34 t	41.41 t	41.54 t
17	49.57 d	49.50 d	49.59 d	49.63 d	49.53 d
18	12.84 q	12.94 q	12.74 q	12.81 q	12.87 q
19	21.58 q	21.78 q	17.39 q	17.16 q	17.19 q
20	126.89 s	126.92 s	126.66 s	126.76 s	126.82 s
21	139.01 d	138.82 d	138.88 d	139.08 d	139.04 d
22	110.48 d	110.51 d	110.38 d	110.48 d	110.51 d
23	143.14 d	143.17 d	142.91 d	143.14 d	143.07 d
29	14.27 q	14.11 q	23.50 q	23.86 q	22.43 q
30	17.13 q	17.52 q	15.83 q	15.96 q	16.87 q
CO_2CH_3	51.65 q	51.69 q	51.52 q	51.61 q	51.68 q
OCOCH_3	170.73 s	–	–	169.73 s	170.60 s, 169.50 s
OCOCH_3	21.13 q	–	–	21.61 q	21.63 q, 21.56 q

*) Zuordnung unsicher.

Abweichungen von der Nimbin-Struktur zeigen sich im Ring A. Aus der Carbonyl-Bande bei 1715 cm^{-1} im IR-Spektrum, der chemischen Verschiebung und der Aufspaltung der 2-H-Signale ($\delta = 2.90$ und 3.01), der Tieffeldverschiebung des 5-H-Signals ($\delta = 3.30$) und dem C-1- bzw. C-2-Signal ($\delta = 212.30$, s, bzw. 39.95 , t) folgt, daß Carbonylgruppe und Doppelbindung nicht konjugiert sind. C-3 und C-4 sind Teil eines

Cyclohexen-Systems, wie aus dem 3-H-Signal ($\delta = 5.60$, dddq) sowie den Signalen für C-3 ($\delta = 126.16$, d) und C-4 (136.87, s) hervorgeht; C-4 trägt daher nur eine Methylgruppe, der ein Multiplett bei $\delta = 1.78$ im $^1\text{H-NMR}$ - und ein Quartett bei $\delta = 14.27$ im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum entsprechen. Zwischen den Methylgruppen an C-4 und C-13 kann durch Entkopplungsexperimente im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterschieden werden: Einstrahlung auf 29-H ($\delta = 1.78$) vereinfacht die Signale von 2-H α (2.90, dddq) und 2-H β (3.01, dddq) jeweils zu einem Dublett von Dubletts sowie das 3-H-Signal (5.60, dddq) zu einem Quintuplett.

6-Desacetylnimbinen (**1b**), $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_6$, ist nach den NMR-Spektren (Tab. 1 und 2) bis auf die fehlende Acetylgruppe an C-6 identisch mit **1a**. Die Signale von 5- und 6-H liegen bei $\delta = 2.91$ bzw. 4.00 und sind damit gegenüber **1a** um 0.39 bzw. 1.36 ppm nach höherem Feld verschoben. Durch Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin wurde **1b** in **1a** übergeführt.

Die in **1a** und **b** enthaltene Ring-A-Struktur findet sich auch in Simarinolid, einem kürzlich aus *Simaruba guanensis* isolierten Quassinoid⁸⁾.

Nimbandiol (**2a**) und 6-O-Acetylnimbandiol (**2b**)

Die Summenformel $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_7$ von **2a** wurde aus der Elementaranalyse ermittelt. Die NMR-Spektren (Tab. 1 und 2) stimmen weitgehend mit den Spektren von **1a**, **b** und des 6-Desacetylnimbins⁴⁾ überein. Danach besitzt **2a** das gleiche C-Seco-Grundgerüst wie **1b** mit der α -ständigen, sekundären Hydroxygruppe an C-6, deren Konfiguration durch Doppelresonanzmessungen und NOE-Experimente im FT-Differenzspektrum festgelegt wurde: Bei der Einstrahlung auf die β -ständigen Methylgruppen 19-H ($\delta = 1.16$), 29-H (1.58) und 30-H (1.30) wurde jeweils das 6-H-Signal (4.24) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verstärkt, 6-H nimmt somit die β -Position ein. Dem α, β -ungesättigten Enon-System in Ring A entsprechen die IR-Bande bei 1685 cm^{-1} , die Signale für 2-H ($\delta = 5.75$) und 3-H (6.53) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale für C-1 ($\delta = 202.49$), C-2 (124.74) und C-3 (151.88). Die Anwesenheit einer tertiären Hydroxygruppe folgt aus den IR-Banden bei 3420 und 1125 cm^{-1} und dem $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\delta = 4.29$ (s). Die Position dieser Hydroxygruppe an C-4 ergibt sich aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal bei $\delta = 70.95$ (s), welches nach der Acetylierung um 8.64 ppm nach tieferem Feld verschoben wird. α -Effekte dieser Größenordnung sind auch bei anderen tertiären Methylcyclohexanolen gefunden worden⁹⁾. Die Stellung der Hydroxygruppe an C-4 erklärt auch die Verschiebungen des C-3-Signals ($\delta = 151.88$) um 4.4 ppm nach tieferem Feld und des C-2-Signals (124.74) um 1.16 ppm nach höherem Feld gegenüber den entsprechenden $^{13}\text{C-NMR}$ -Signalen des Nimbins, die durch den β - bzw. γ -Effekt der Hydroxygruppe hervorgerufen werden. Das Signal von C-29 ($\delta = 23.50$) wird durch die Acetylierung ebenfalls nach höherem Feld verschoben (Tab. 2). Die α -Konfiguration der OH-Gruppe an C-4 ergab sich aus dem NOE-Experiment: Einstrahlung auf 29-H ($\delta = 1.58$) führt zu einer Verstärkung des 19-H-Signals (1.16) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum; die Methylgruppe an C-4 ist somit β -ständig. Eine hinsichtlich Ring A analoge Struktur findet sich in Guanepolid, einem kürzlich aus *Simaruba guanensis* isolierten Quassinoid⁸⁾. Das Massenspektrum von **2a** enthält einen charakteristischen Peak für

ein Fragment $M^+ - 43$. Dieses Fragment-Ion ist auch im Massenspektrum des Guanepolids zu finden; es entspricht der Abspaltung des Bruchstücks $CH_3 - C-4 - O^{10}$.

6-O-Acetylnimbandiol (**2b**), $C_{28}H_{34}O_8$, ist nach den NMR-Spektren (Tab. 1 und 2) bis auf die Acetoxygruppe an C-6 mit **2a** identisch. Die Stellung der Acetoxygruppe ergibt sich aus der Verschiebung des 6-H-Signals ($\delta = 5.47$) um 1.23 ppm nach tieferem Feld im Vergleich zu **2a**.

Die Acetylierung von **2a** und **b** mit Acetanhydrid in Pyridin ergab jeweils 4,6-Di-O-acetylnimbandiol (**2c**).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

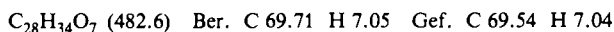
IR: Zeiss IMR-25 Infrarotspektrometer. – Optische Rotation: Perkin-Elmer Polarimeter 241 ($CHCl_3$). – 1H -NMR: Bruker HX-90 R, WH-300¹¹) ($CDCl_3$, innerer Standard TMS), Bruker WH 360¹²) und Bruker WM 500 ($CDCl_3$)¹²). – ^{13}C -NMR: Bruker HX-90 R (22.63 MHz, $CDCl_3$ innerer Standard TMS). – Massenspektren: Varian MAT 311 A. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Organisch-chemischen Instituts der Universität Stuttgart. – Dünnschicht- und Hochdruckflüssigkeitschromatographie s. Lit.^{7,13}).

Isolierung von 1a, b und 2a, b aus „Neem-Extractive“: 10 kg Neem-Extractive²⁾ werden mit Petrolether (30–50°C)/95proz. wäbr. Methanol (50:50) verteilt. Chromatographie des Extrakts (547 g) an 4.5 kg Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (90:10 → 0:100) und nachfolgende RP-Chromatographie an LiChroprep RP 18 mit Methanol/Wasser (7:3) liefert 350 mg **1a**, 520 mg **1b**, 2.5 g **2a** und 1.2 g **2b**.

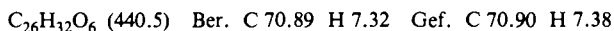
Isolierung von 1a, b und 2a aus den Blättern: 10 kg fein gepulverte, luftgetrocknete Neem-Blätter²⁾ werden mit Ether extrahiert. Chromatographie des Extrakts (283 g) an 4.5 kg Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (90:10 → 0:100) und anschließende RP-Chromatographie an LiChroprep RP 18 mit Methanol/Wasser (7:3) ergibt 250 mg **1a**, 600 mg **1b**, und 1.25 g **2a**.

Isolierung von 1a und b aus der Rinde: 20 kg fein zermahlene Neem-Rinde²⁾ werden mit Ether extrahiert. Die Chromatographie des Extrakts (270 g) an 4.5 kg Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (90:10 → 0:100) ergibt 6.0 g **1a** und 750 mg **1b**.

Nimbinen (1a): Schmp. 134°C (aus Methanol), $[\alpha]_D^{20} = +168^\circ$ ($CHCl_3$, $c = 1$). – MS: $M^+ m/e = 482$. – IR (KBr): 1715 (C=O), 1735, 1260, 1040 (CH_3COO), 1750, 1240, 1030 (CO_2CH_3), 3100, 1500, 870 cm^{-1} (Furan). – 1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 1, 2.



6-Desacetylnimbinen (1b): Schmp. 141°C (aus Methanol), $[\alpha]_D^{20} = +132^\circ$ ($CHCl_3$, $c = 1$). – MS: $M^+ m/e = 440$. – IR (KBr): 3500 (OH), 1705 (C=O), 1740, 1260, 1060 (CO_2CH_3), 3110, 1500, 880 cm^{-1} (Furan). – 1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 1, 2.



Die Acetylierung von 220 mg (0.50 mmol) **1b** in 5 ml absol. Pyridin mit 5 ml Acetanhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen 4-(Dimethylamino)pyridin¹⁴⁾ (2 h bei Raumtemp.) ergibt 160 mg (66%) **1a**, Schmp. 133°C (aus Methanol). IR- und NMR-Spektren stimmen mit denen des Naturstoffs überein.

Nimbandiol (2a): Schmp. 121 °C (aus Ethylacetat), $[\alpha]_D^{20} = +187.9^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1$). – MS: $M^+ m/e = 456$. – IR (KBr): 3420, 3320 (OH), 1740, 1260, 1035 (CH_3CO_2), 1125 (C–O), 1685 (Cyclohexanon), 3100, 1500, 880 cm^{-1} (Furan). – ^1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 1, 2.

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_7$ (456.5) Ber. C 68.42 H 7.02 Gef. C 68.37 H 7.05

6-O-Acetylnimbandiol (2b): Schmp. 178 °C (aus Methanol), $[\alpha]_D^{20} = +245^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1$). – MS: $M^+ m/e = 498$. – IR (KBr): 3440 (OH), 1665 (Cyclohexanon), 1735, 1740, 1260, 1035 (CH_3CO_2 und CO_2CH_3), 1125 (C–O), 3120, 1500, 870 cm^{-1} (Furan). – ^1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 1, 2.

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_8$ (498.6) Ber. C 67.47 H 6.83 Gef. C 67.33 H 6.75

4,6-Di-O-acetylnimbandiol (2c)

a) Durch Acetylierung von 650 mg **2a** in 5 ml Pyridin mit 5 ml Acetanhydrid (4 h bei 80 °C). Ausb. 410 mg (53%), Schmp. 231 °C (aus Methanol), $[\alpha]_D^{20} = +115.8^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1$).

b) Durch Acetylierung von 110 mg **2b** in 2 ml absol. Pyridin mit 2 ml Acetanhydrid in Gegenwart einer katalytischen Menge 4-(Dimethylamino)pyridin¹⁴⁾ (48 h bei Raumtemp.). Ausb. 64 mg (48%), Schmp. 230 °C (aus Methanol), $[\alpha]_D^{20} = +114.2^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1$). – IR (KBr): 1685 (Cyclohexanon), 1740, 1735, 1725, 1250, 1040 (CH_3CO_2 , CO_2CH_3), 3120, 1500, 880 cm^{-1} (Furan). – ^1H - und ^{13}C -NMR siehe Tab. 1, 2.

$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_9$ (540.2349) Gef. 540.2363 (MS)

- 1) R. Cramer, Dissertation, Univ. Tübingen 1979; W. Kraus, R. Cramer, W. Grimminger und G. Sawitzki, 1st European Symposium on Organic Chemistry 1979, Abstracts of papers, S. 526.
- 2) Für die Beschaffung von Neem-Extractive, Blättern und Rinde danken wir Herrn C. M. Kekkar, Khadi and Village Industries Commission, Poona, Indien.
- 3) C. R. Narayanan, R. V. Pachapurkar, S. K. Pradhan, V. R. Shah und N. S. Narasimhan, Ind. J. Chem. 2, 108 (1964); M. Harris, R. Henderson, R. McCrindle, K. H. Overton und D. W. Turner, Tetrahedron 24, 1517 (1968); P. Zanno, Dissertation, Columbia University 1974.
- 4) C. R. Narayanan und K. Iyer, Ind. J. Chem. 5, 460 (1967).
- 5) R. Henderson, R. McCrindle, A. Melera und K. H. Overton, Tetrahedron 24, 1525 (1968).
- 6) D. Lavie und M. K. Jain, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967, 278.
- 7) W. Kraus und R. Cramer, Liebigs. Ann. Chem. 1981, 181.
- 8) J. Polonsky, Z. Varon, T. Prangé und C. Pascard, 12th International Symposium on the Chemistry of Natural Products 1980, Abstracts of papers, S. 146.
- 9) G. W. Buchanan und M. Gordon in J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press 1972, S. 168; M. Christl, H. J. Reich und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 93, 3463 (1971).
- 10) J. Polonsky, persönliche Mitteilung.
- 11) Wir danken Prof. H. Schildknecht, Univ. Heidelberg, für die Meßerlaubnis.
- 12) Herrn Dr. W. E. Hull, Bruker Physics AG, Karlsruhe, danken wir für die Aufnahme der 360- und 500-MHz-Spektren sowie für die Durchführung von NOE-Messungen.
- 13) W. Kraus und M. Bokel, Chem. Ber. 114, 267 (1981).
- 14) G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen, Angew. Chem. 90, 602 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 569 (1978); G. Höfle und W. Steglich, Synthesis 1972, 619.

[387/80]