

## 174. Die Chukrasine A, B, C, D und E, fünf neue Tetranortriterpene aus *Chukrasia tabularis* A. JUSS

von Thomas Ragetti und Christoph Tamm

Institut für Organische Chemie der Universität Basel,  
St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel

(10.IV.78)

---

The Chukrasines A, B, C, D and E, Five New Tetranortriterpenes From *Chukrasia tabularis* A. JUSS

### Summary

Five new tetranortriterpenes, chukrasins A, B, C, D and E, have been isolated from the wood of *Chukrasia tabularis* A. JUSS. On the basis of spectral and chemical evidence structures **1a-1e** were assigned to the new compounds.

---

**1. Einleitung.** - In den vergangenen fünfzehn Jahren ist aus Pflanzen der Familien *Rutaceae*, *Simaroubaceae* und *Meliaceae* eine grosse Anzahl von Limonoiden isoliert worden [1] [2]. Diese Tetranortriterpene gewannen in der letzten Zeit dank ihrer biologischen Aktivität und ihres interessanten chemischen und spektroskopischen Verhaltens zunehmend an Bedeutung. Bei der Aufklärung und Untersuchung neuerer, komplizierterer Vertreter aus dieser Substanzklasse hat sich insbesondere die  $^{13}\text{C}$ - und 360-MHz- $^1\text{H}$ -NMR.-Spektroskopie bewährt.

Im folgenden berichten wir über die Isolierung und die im wesentlichen mit Hilfe von spektroskopischen Methoden durchgeführte Konstitutionsermittlung von fünf neuen, aus *Chukrasia tabularis* A. JUSS isolierten Meliacinen, nämlich Chukrasin A (**1a**), Chukrasin B (**1b**), Chukrasin C (**1c**), Chukrasin D (**1d**) und Chukrasin E (**1e**). Diese Chukrasine unterscheiden sich von den von uns kürzlich isolierten Busseinen [1] nur in der Art und der Anzahl der Acyloxygruppen.

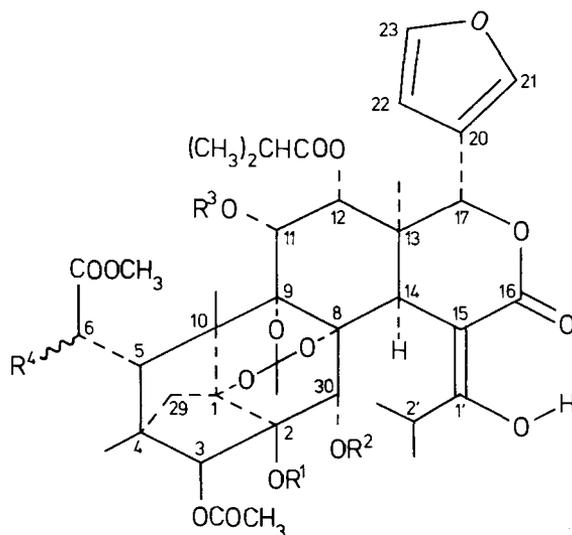
**2. Trennung und Strukturen.** - Der aus dem Holz von *Chukrasia tabularis* A. JUSS mit Petroläther gewonnene harzige Rohextrakt<sup>1)</sup> wurde nach Entfernen der sauren Anteile mit Benzin und Äther extrahiert. Die Auftrennung des Ätherextraktes mittels präparativer Dünnschichtchromatographie an Kieselgel und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lieferte nach anschliessender Kristallisation aus Methanol/Wasser die Chukrasine A-E (**1a-1e**). Trotz mehrmaligem Umkristallisieren waren die isolierten Substanzen nach Dünnschichtchromatogramm noch mit geringen Mengen von Begleitstoffen verunreinigt, die sich gemäss Massenspektrum von den Hauptkom-

---

<sup>1)</sup> Wir danken Herrn Prof. D.A.H. Taylor, University of Natal, Durban, South Africa, für die Überlassung dieses Materials.

ponenten um  $\pm 14$  Masseneinheiten unterscheiden. In Anlehnung an eine bei Meliacinen schon verschiedentlich gemachte Beobachtung [1] [3-5] dürfte diese charakteristische Differenz darauf zurückzuführen sein, dass sich einer der Acyloxysubstituenten der Begleitstoffe um eine Methyleneinheit unterscheidet.

Die physikalischen und spektroskopischen Daten und der Vergleich mit den entsprechenden Werten der Busseine [1] [6], des Utilins [7] und des Phragmalins [8] erlauben, für die Chukrasine die folgenden Strukturformeln vorzuschlagen:



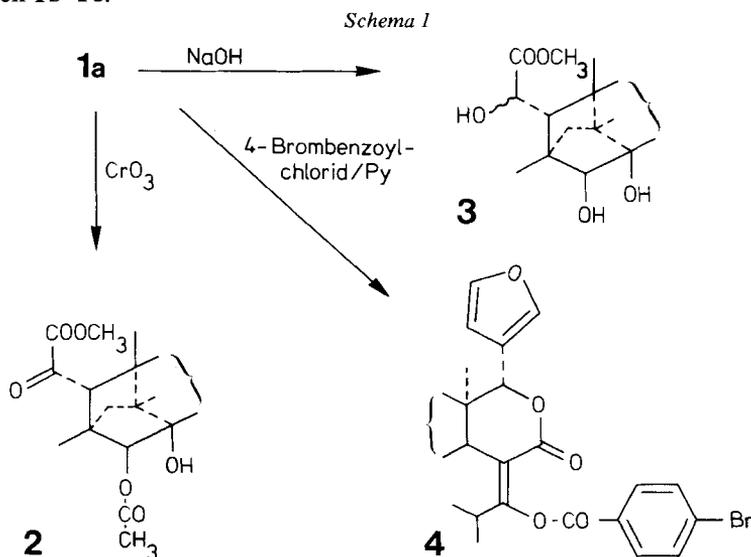
- Chukrasin A (**1a**)  $R^1 = H$ ;  $R^2, R^3 = CH_3CO$  und  $(CH_3)_2CHCO$ ;  $R^4 = OH$   
 Chukrasin B (**1b**)  $R^1 = H$ ;  $R^2, R^3 = (CH_3)_2CHCO$ ;  $R^4 = H$   
 Chukrasin C (**1c**)  $R^1 = H$ ;  $R^2, R^3 = CH_3CO$  und  $(CH_3)_2CHCO$ ;  $R^4 = H$   
 Chukrasin D (**1d**)  $R^1 = CH_3CO$ ;  $R^2, R^3 = CH_3CO$  und  $(CH_3)_2CHCO$ ;  $R^4 = H$   
 Chukrasin E (**1e**)  $R^1 = CH_3CO$ ;  $R^2, R^3 = (CH_3)_2CHCO$ ;  $R^4 = H$

**3. Die Konstitution von Chukrasin A (**1a**)<sup>2</sup>.** - Das aus Methanol/Wasser umkristallisierte Chukrasin A (**1a**) weist einen Smp. von 190-194° auf;  $[\alpha]_D^{25} = -58 \pm 2^\circ$  ( $c = 1,00$ , Chloroform). Die Summenformel,  $C_{45}H_{58}O_{19}$ , geht aus den Daten des hochaufgelösten MS. (Ber. 902,3572, Gef. 902,3599) sowie aus den Werten der Elementaranalyse hervor. Sowohl das UV.- als auch das IR.-Spektrum von **1a** weisen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit auf mit den entsprechenden spektroskopischen Daten der früher von uns isolierten Busseinen [1]. Neben dem für den Furanring typischen Absorptionsmaximum bei 208 nm (3,71) ist im UV.-Spektrum die starke, vom enolisierten  $\beta$ -Dicarbonylsystem verursachte Bande bei 268 nm (3,91) erkennbar, welche sich bei Zugabe von 1proz. NaOH-Lösung nach 288 nm (4,23) verschiebt. Das Vorliegen einer solchen Gruppierung liess sich durch die Bildung eines rot-violetten Komplexes beim Behandeln von **1a** mit methanolischer  $FeCl_3$ -Lösung bestätigen.

<sup>2</sup>) Möglicherweise ist das inzwischen von *Brown & Taylor* [9] beschriebene «Compound B (Chukrasin)» mit unserem Chukrasin A (**1a**) identisch.

Im IR.-Spektrum von Chukrasin A (**1a**) tritt neben der breiten Esterbande bei 1740 und einer Acetoxyschwingung bei 1215 die Absorption des Furanrings bei  $875\text{ cm}^{-1}$  in Erscheinung. Die Anwesenheit dieses Furansystems ist auch im MS. aufgrund des Fragments  $m/e$  95 ersichtlich. Neben weiteren typischen Zerfallsprodukten weist das MS. auch das von den Isobutyryloxygruppen stammende Fragment  $m/e$  71 auf.

Wertvolle Erkenntnisse über den Aufbau des Grundgerüsts von Chukrasin A (**1a**) lassen sich aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren (*Tab. 1*) und den 360-MHz- $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren (*Tab. 2*) gewinnen. Neben dem Singulett des Enolprotons  $\text{HO}-\text{C}(1')$  bei *ca.* 13,8 ppm sind im Bereich zwischen 6,36 und 7,53 ppm die charakteristischen Signalgruppen der Furanring-Protonen erkennbar. Das in den  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren des überwiegenden Teils der 1,29-Cyclomeliacat-Gerüste von den Protonen an C(5) und C(6) verursachte *ABX*-System (s. z. B. [1]) ist in Chukrasin A (**1a**) wegen der Anwesenheit der Hydroxyfunktion an C(6) durch zwei «Singulette» bei 3,13 und 4,79 ppm ersetzt (vgl. Kap. 9). Diese Signale erscheinen damit im gleichen Bereich wie beim mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärten Swietenin [10] [11], das in 6-Stellung ebenfalls eine Hydroxygruppe aufweist. Durch Behandlung von **1a** mit  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  in Aceton wurde 6-Dehydrochukrasin A (**2**) erhalten (*Schema 1*). Eine vergleichbare Oxydation war früher auch schon bei Swietenin durchgeführt worden [10]. Wie Studien an Raummodellen ergeben, hätte eine wie in Swietenin [10] festgestellte Konfiguration an C(6) zur Folge, dass die C(6)-Hydroxygruppe von Chukrasin A (**1a**) in die Nähe eines der beiden Protonen an C(29) zu liegen kommt. Tatsächlich erfährt der eine Teil des von der  $\text{H}_2\text{C}(29)$ -Brücke verursachten *AB*-Systems von **1a** im Vergleich zu den übrigen Chukrasinen eine paramagnetische Verschiebung. Die Anwesenheit der Sauerstofffunktion an C(6) bewirkt ausserdem, dass die benachbarte Methoxycarbonylgruppe im  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum von **1a** bei etwas tieferem Feld auftritt als bei den Verbindungen **1b-1e**.



Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Chukrasin A (**1a**) sind im übrigen bei 2,31 und 1,96 ppm die beiden von den Acetatgruppen stammenden Signale erkennbar. Das bei 1,58 ppm auftretende Singulett muss der Orthoacetatgruppe zugeschrieben werden. Ausserdem weist das Spektrum zwei austauschbare, von alkoholischen Protonen verursachte Signale bei *ca.* 2,7 und *ca.* 3,0 ppm auf.

Die Vermutung, dass das Kohlenstoffgerüst von Chukrasin A (**1a**) identisch ist mit demjenigen der Busseine [1], wird durch die Auswertung der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren erhärtet. Die Furanring-Kohlenstoffatome treten wie erwartet bei 109,8, 122,0, 141,0 und 142,6 ppm auf. Die Resonanz bei 182,8 ppm wird von C(1') verursacht, während das Signal bei 119,0 ppm von der Orthoesterfunktion ( $\text{CH}_3\text{CO}_3$ ) stammt, welche wie bei den Busseinen [1], bei Phragmalin [8] und Pseudrelon C [12] mit C(1), C(8) und C(9) verknüpft ist.

Ein Vergleich der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **1a** und den Busseinen [1] macht deutlich, dass die von den Zentren C(5), C(6) und C(7) hervorgerufenen Resonanzen z. T. merkbare Unterschiede in den chemischen Verschiebungen aufweisen, was für die Oxygenierung an C(6) spricht.

Über die Verteilung der Acylgruppen in **1a** geben im wesentlichen wiederum das  $^1\text{H}$ - bzw. das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum Auskunft. Die Zuordnung an C(12) des einen der beiden vorhandenen Isobutyryloxyreste basiert auf der Beobachtung, dass die von ihm stammenden  $^{13}\text{C}$ -Signale bei ungewöhnlich hohem Feld erscheinen. Dieser Effekt, welcher dem abschirmenden Charakter des Furanrings zugeschrieben werden muss, wirkt sich allgemein auch in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf die Acyloxygruppen an C(12) aus [6] [13]. So erscheinen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1a** die von den beiden diastereotopen Methylgruppen des Isobutyryloxyrestes an C(12) verursachten Dublette bei 0,84 bzw. 0,87 ppm. Auch das Methinproton dieser Acylgruppe erfährt eine deutliche Verschiebung nach höherem Feld.

Die Festlegung der Stellung C(3) für eine Acetoxygruppe ergibt sich aus einem sorgfältigen Vergleich des  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von Chukrasin A (**1a**) mit den entsprechenden verfügbaren Daten der Busseine [1] und der übrigen isolierten Chukrasine. Die selektive Hydrolyse dieser Estergruppe an C(3) durch Behandlung von **1a** mit 2N methanolischer NaOH-Lösung lieferte 3-Desacetylchukrasin A (**3**) (*Schema 1*). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** fehlt erwartungsgemäss das Acetylsignal bei 2,31 ppm, und das Proton an C(3) wird um mehr als 1,3 ppm nach höherem Feld verschoben.

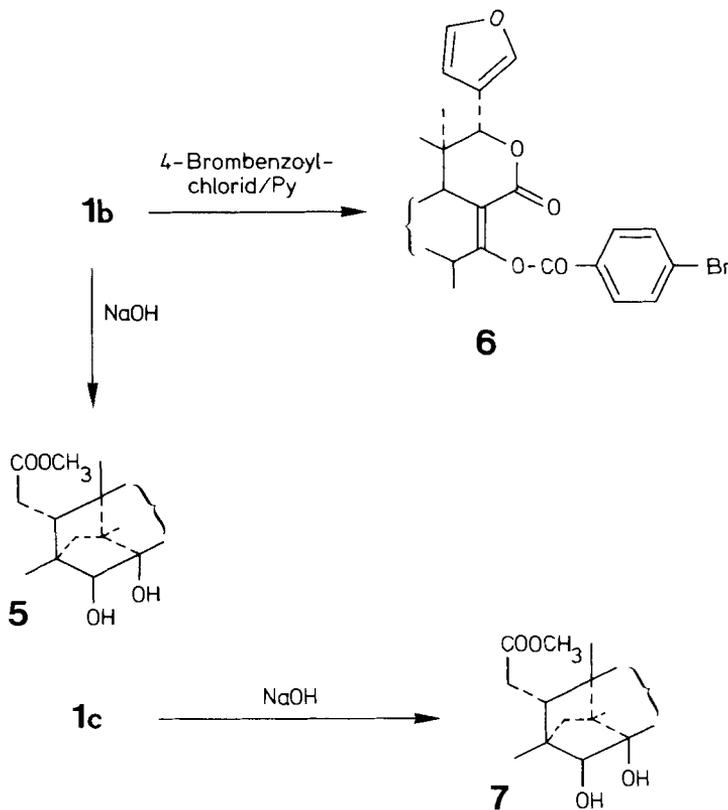
Eine Unterscheidung der beiden übrigen Acyloxysubstituenten an C(11) und C(30) ist bisher nicht gelungen (entweder  $\text{R}^2 = \text{CH}_3\text{CO}$  und  $\text{R}^3 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$  oder umgekehrt). Zur Klärung dieses Problems und zur Festlegung der absoluten Konfiguration an C(6) könnte die Röntgenstrukturanalyse herangezogen werden. Um ein dafür geeignetes Präparat zu erhalten, wurde Chukrasin A (**1a**) durch Behandlung mit *p*-Brombenzoylchlorid in das Benzoat **4** übergeführt (*s. Schema 1*), das leider bisher nicht kristallisierte. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** sind die beiden freien Hydroxygruppen an C(2) und C(6) noch erkennbar, hingegen fehlt das enolische Proton des  $\beta$ -Dicarbonylsystems.

**4. Die Konstitution von Chukrasin B (1b).** - Der Smp. von Chukrasin B (**1b**) liegt bei 271–273°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -58 \pm 2^\circ$  ( $c = 1,00$ , Chloroform). Aus den Ergebnissen

des hochaufgelösten MS. (Ber. 914,3936, Gef. 914,3995) und den Daten der Elementaranalyse ergibt sich eine Summenformel von  $C_{47}H_{62}O_{18}$ . Das UV.- und das IR.-Spektrum weisen weitgehende Ähnlichkeit mit den diesbezüglichen Werten von Chukrasin A (**1a**) auf. Aus einem entsprechenden Vergleich der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR.-Spektren geht hervor (s. Tab. 1 und 2), dass Chukrasin B (**1b**) im Gegensatz zu **1a** eine zusätzliche Isobutyrylgruppe aufweist. Dagegen fehlt im  $^1H$ -NMR.-Spektrum das Acetylsignal bei 1,96 ppm. Im übrigen ist wiederum das schon bei den Busseinen [1] beobachtete charakteristische *ABX*-System der drei Protonen an C(5) und C(6) zu erkennen. Die Zuordnung der Stellung der Acetylgruppe stützt sich auf den eingehenden Vergleich des  $^1H$ -NMR.-Spektrums von **1b** mit den entsprechenden Spektren der Busseine.

Die direkte chemische Verknüpfung von Chukrasin B (**1b**) mit den Busseinen auf hydrolytischem Weg scheiterte daran, dass sich die drei vorhandenen Isobutyrylgruppen auch unter energischen Bedingungen nicht abspalten liessen. So lieferte die Behandlung von Chukrasin B (**1b**) mit wässriger NaOH-Lösung in Dimethylformamid lediglich das 3-Desacetylderivat **5** (s. Schema 2), dessen  $^1H$ -NMR.-Spektrum erwartungsgemäss kein Acetoxysignal mehr aufweist. Das für eine eventuelle Röntgenstrukturanalyse hergestellte *p*-Brombenzoat **6** kristallisierte bisher nicht.

Schema 2



**5. Die Konstitution von Chukrasin C (1c)<sup>3</sup>.** - Chukrasin C (**1c**) besitzt einen Smp. von 237-238°,  $[\alpha]_D^{25} = -47 \pm 2^\circ$  ( $c=0,78$ , Chloroform). Aufgrund seiner mittels Elementaranalyse und hochaufgelöstem MS. (Ber. 886,3623, Gef. 886,3633) bestimmten Summenformel,  $C_{45}H_{58}O_{18}$ , weist Chukrasin C (**1c**) ein Sauerstoffatom weniger auf als Chukrasin A (**1a**). Da die Protonen an C(5) und C(6) im Gegensatz zu **1a** als *ABX*-System in Erscheinung treten (s. *Tab. 2*), liegt der Schluss nahe, dass in **1c** die bei Chukrasin A (**1a**) an C(6) vorhandene Hydroxygruppe fehlt. Dies ist durchaus vereinbar mit den bei der Auswertung des  $^{13}C$ -NMR.-Spektrums gewonnenen Erkenntnissen (s. *Tab. 1*).

Die mit wässriger NaOH-Lösung in Dimethylformamid durchgeführte Hydrolyse von **1c** lieferte 3-Desacetylchukrasin C (**7**) (s. *Schema 2*), in dessen  $^1H$ -NMR.-Spektrum das Proton an C(3) bei 3,72 ppm auftritt.

**6. Die Konstitution von Chukrasin D (1d).** - Chukrasin D (**1d**) weist einen Smp. von 234-236° auf,  $[\alpha]_D^{25} = -40 \pm 2^\circ$  ( $c=0,61$ , Chloroform). Die Summenformel,  $C_{47}H_{60}O_{19}$ , geht aus den Werten des hochaufgelösten MS. (Ber. 928,3729, Gef. 928,3716) und der Elementaranalyse hervor. Im IR.-Spektrum von **1d** fehlt die bei Chukrasin C (**1c**) vorhandene Hydroxyschwingung bei  $3580\text{ cm}^{-1}$ . Dafür tritt im  $^1H$ -NMR.-Spektrum von Chukrasin D (**1d**) das Signal für eine zusätzliche Acetylgruppe bei 2,10 ppm auf. Die Tatsache, dass gleichzeitig das Proton an C(3) im Vergleich zu **1a-1c** bei deutlich tieferem Feld auftritt, deutet auf eine Veresterung der Hydroxygruppe an C(2) in Chukrasin D (**1d**) hin. Die starke Verschiebung von H-C(3) muss dem Entschirmungseffekt der Acetoxygruppe an C(2) zugeschrieben werden. Die Daten des  $^{13}C$ -NMR.-Spektrums von **1d**, insbesondere die chemischen Verschiebungen der von den Zentren C(2) und C(3) verursachten Signale, bestätigen die Annahme einer Veresterung der C(2)-Hydroxygruppe.

**7. Die Konstitution von Chukrasin E (1e).** - Der Smp. von Chukrasin E (**1e**) beträgt 212-216°,  $[\alpha]_D^{25} = -36 \pm 2^\circ$  ( $c=0,67$ , Chloroform). Die Summenformel,  $C_{49}H_{64}O_{19}$ , ergibt sich aus den Daten des hochaufgelösten MS. (Ber. 956,4042, Gef. 956,4009). Chukrasin E (**1e**) besitzt drei Isobutyryloxygruppen, deren chemische Verschiebungen sowohl in den  $^1H$ - als auch in den  $^{13}C$ -NMR.-Spektren mit denjenigen von Chukrasin B (**1b**) übereinstimmen. Da **1e** einerseits keine freie alkoholische Hydroxygruppe mehr aufweist und andererseits das Proton an C(3) bei ähnlich tiefem Feld in Erscheinung tritt wie in Chukrasin D (**1d**), liegt der Schluss nahe, dass Chukrasin E (**1e**) an C(2) ebenfalls eine Estergruppe trägt. Im  $^1H$ -NMR.-Spektrum erscheint das Signal dieser zusätzlichen Acetylgruppe wie bei **1d** bei 2,10 ppm.

**8. Zuordnung der Signale in den  $^{13}C$ -NMR.-Spektren.** - Die in *Tabelle 1* angegebenen Zuordnungen basieren im wesentlichen auf einem Vergleich der partiell entkoppelten mit den rausch-entkoppelten Spektren. Weitere Informationen wurden aus der selektiven Protonenentkopplung von Chukrasin B (**1b**) und den  $^{13}C$ -NMR.-Spektren diverser Busseine und Chukrasine gewonnen. Ergänzende Hinweise lieferten die Arbeiten von *Hänni et al.* [6], *Taylor* [14] und *Halsall et al.* [15].

Der Vergleich mit den spektroskopischen Daten der Busseine [1] [6] gestattete die Zuordnung der von den Zentren C(1'), C(15), C(20) und C(22) verursachten Signale. Auch das von der Orthoester-

<sup>3</sup>) Es ist möglich, dass das inzwischen von *Brown & Taylor* [9] beschriebene «Compound A» mit unserem Chukrasin C (**1c**) identisch ist.

Tab. 1. Zuordnung der C-Atome in den  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren der Chukrasine A-E (1a-1e)<sup>a)</sup>

Art der C-Atome	Sub- stanz	$\delta$ -Werte in ppm							
		C(1')	C(7)	C(16)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCO-gruppen		CH <sub>3</sub> CO		
Estercarbonyl- C-Atome und C(1')	<b>1a</b>	182,8	174,2	170,6	174,7	174,5		169,9	168,9
	<b>1b</b>	182,5	172,9	170,3	174,9	174,3	174,3	170,2	
	<b>1c</b>	182,8	173,1	170,3	174,9	174,4		170,6	168,7
	<b>1d</b>	182,7	172,8	170,3	174,9		174,1	170,0	169,3 168,5
	<b>1e</b>	182,6	172,9	170,2	174,9	174,2	174,2	170,1	169,6
Furanring-C-Atome		C(23)	C(21)	C(20)	C(22)				
	<b>1a</b>	142,6	141,0	122,0	109,8				
	<b>1b</b>	142,5	141,3	122,0	109,8				
	<b>1c</b>	142,6	141,4	122,0	110,0				
	<b>1d</b>	142,5	141,3	122,0	110,0				
<b>1e</b>	142,5	141,3	122,0	109,8					
Orthoester (CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> )	<b>1a</b>	119,0							
	<b>1b</b>	119,1							
	<b>1c</b>	119,1							
	<b>1d</b>	119,0							
	<b>1e</b>	119,1							
C(15)	<b>1a</b>	91,1							
	<b>1b</b>	91,2							
	<b>1c</b>	91,1							
	<b>1d</b>	91,2							
	<b>1e</b>	91,2							
Quartäre C-O		C(8) / C(9)		C(1)	C(2)				
	<b>1a</b>	85,0	83,8	79,4	77,1				
	<b>1b</b>	84,8	83,4	79,5	77,1				
	<b>1c</b>	84,9	83,6	79,5	77,2				
	<b>1d</b>	84,9	83,2	78,7	83,1				
<b>1e</b>	84,8	83,3	78,7	83,0					
CH-O		C(3)	C(11) / C(30)		C(12) / C(17)		C(6)		
	<b>1a</b>	83,8	73,9	68,4	70,2	69,8	71,6		
	<b>1b</b>	83,2	73,9	68,5	69,8	69,8			
	<b>1c</b>	83,3	73,9	68,5	70,4	69,9			
	<b>1d</b>	80,3	73,8	68,5	70,2	69,9			
<b>1e</b>	80,2	73,7	68,5	69,9	69,9				
COOCH <sub>3</sub>	<b>1a</b>	52,9							
	<b>1b</b>	51,7							
	<b>1c</b>	51,7							
	<b>1d</b>	51,8							
	<b>1e</b>	51,8							
Gesättigte quart. C-Atome: C(4), C(10) und C(13)	<b>1a</b>	46,9	45,8	45,0					
	<b>1b</b>	45,9	45,9	45,3					
	<b>1c</b>	45,9	45,9	45,3					
	<b>1d</b>	46,4	46,4	45,0					
	<b>1e</b>	46,4	46,4	45,2					

Tabelle I (Fortsetzung)

Art der C-Atome	Sub- stanz	$\delta$ -Werte in ppm								
		C(14)	C(5)	C(2')	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCO					
Methin-C-Atome	<b>1a</b>	43,5	41,9	30,3	34,2					
	<b>1b</b>	43,5	36,4	30,2	34,2	34,0				
	<b>1c</b>	43,6	36,5	30,3	34,3					
	<b>1d</b>	43,6	35,7	30,3	34,2					
	<b>1e</b>	43,6	35,7	30,2	34,2	34,0				
Methylen-C-Atome		C(29)	C(6)							
	<b>1a</b>	40,1								
	<b>1b</b>	40,0	33,3							
	<b>1c</b>	40,0	33,3							
	<b>1d</b>	40,5	33,1							
<b>1e</b>	40,5	33,1								
Methyl-C-Atome	<b>1a</b>	20,8	20,8	20,8	20,3	19,3	18,6	18,5	18,3	17,8
	<b>1b</b>	20,7	20,7	20,2	19,1	18,5	18,5	18,5	17,9	17,9
	<b>1c</b>	20,8	20,8	20,8	20,4	19,3	18,7	18,6	18,3	17,7
	<b>1d</b>	21,0	20,7	20,3	20,3	19,4	18,7	18,5	18,4	17,7
	<b>1e</b>	21,1	20,7	20,3	18,4	19,4	18,8	18,8	18,5	17,7
Methyl-C-Atome	<b>1a</b>	17,8	15,7	14,8						
	<b>1b</b>	17,6	15,7	14,2	17,6					
	<b>1c</b>	17,7	16,0	14,4						
	<b>1d</b>	17,7	16,4	14,6			21,8			
	<b>1e</b>	17,7	16,3	14,5	18,2	21,8				

a) Aufgenommen mit einem Bruker WH-90-FT.-Spektrometer bei 22,63 MHz in CDCl<sub>3</sub>. Chemische Verschiebungen relativ zu TMS. Als Locksignal diente die Deuteriumresonanz des Lösungsmittels.

gruppierung (CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>) stammende Singulett bei ca. 119 ppm und das Quartett von COOCH<sub>3</sub> wurden auf diese Weise zwanglos festgelegt. Die Dublette der Furanring-Kohlenstoffatome C(21) und C(23) liessen sich anhand der mit Chukrasin B (**1b**) durchgeführten selektiven Protonenentkopplung zuordnen. Wie die Einstrahlungen auf die Protonen an C(12) und C(17) zeigten, sind diese C-Atome für die beiden Resonanzen bei ca. 70 ppm verantwortlich. Die Dublette bei ca. 74 und 68,5 ppm wurden aufgrund von selektiver Protonenentkopplung C(11) und C(30) zugeordnet.

Das im Spektrum von Chukrasin B (**1b**) bei 77,1 ppm vorhandene Singulett erfährt mit der Verersterung von HO-C(2) in **1d** und **1e** eine Verschiebung um ca. 6 ppm nach tieferem Feld und muss deshalb von C(2) stammen. Das im Falle von Chukrasin B (**1b**) bei 79,5 ppm erscheinende Singulett tritt in den Spektren der Chukrasine D (**1d**) und E (**1e**) bei 78,7 ppm auf. Diese Verschiebung erlaubt es, das Signal C(1) zuzuordnen. Die in diesem Bereich noch vorhandenen Singulette bei ca. 85 und ca. 83,5 ppm müssen von C(8) und C(9) herrühren.

Die drei Singulette im Gebiet der sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatome wurden C(4), C(10) bzw. C(13) zugeschrieben. Durch Einstrahlung auf die Protonen an C(29) in Chukrasin B (**1b**) wurde gezeigt, dass das Triplett bei 40,0 ppm C(29) entspricht. Das zweite Triplett in diesem Bereich, welches bei 33,3 ppm erscheint, wurde *per exclusionem* C(6) zugeordnet.

Unter den sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen sind in den Spektren der Chukrasine drei Dublette für Gerüst-Methingruppen zu beobachten. Für diese Resonanzen sind gemäss den Protonenentkopplungsexperimenten mit **1b** die folgenden C-Atome verantwortlich: C(2') für das Signal bei 30,2, C(5) für dasjenige bei 36,4 und C(14) für das bei 43,5 ppm auftretende Dublett. Die Methin-Kohlenstoffatome der Isobutyryloxygruppen liessen sich ebenfalls durch Einstrahlungen festlegen.

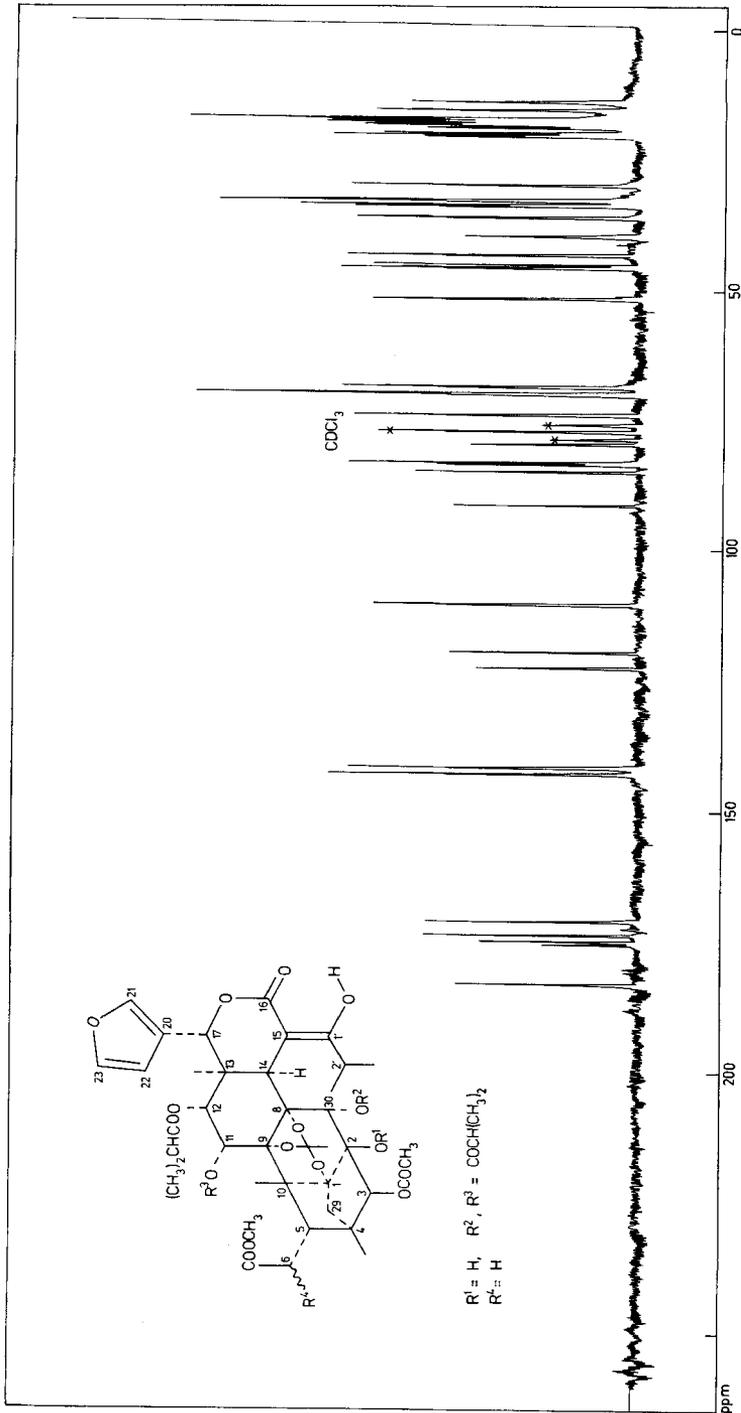


Fig. 1. Breitband-entkoppeltes FT- $^{13}C$ -NMR-Spektrum von Chukrasin B (1b) in  $CDCl_3$  (183 mg in 0,5 ml, Pulswinkel  $45^\circ$ ; Pulsabstand 1,2 Sek., 48 750 Pulse, 8k/4k Datenpunkte)

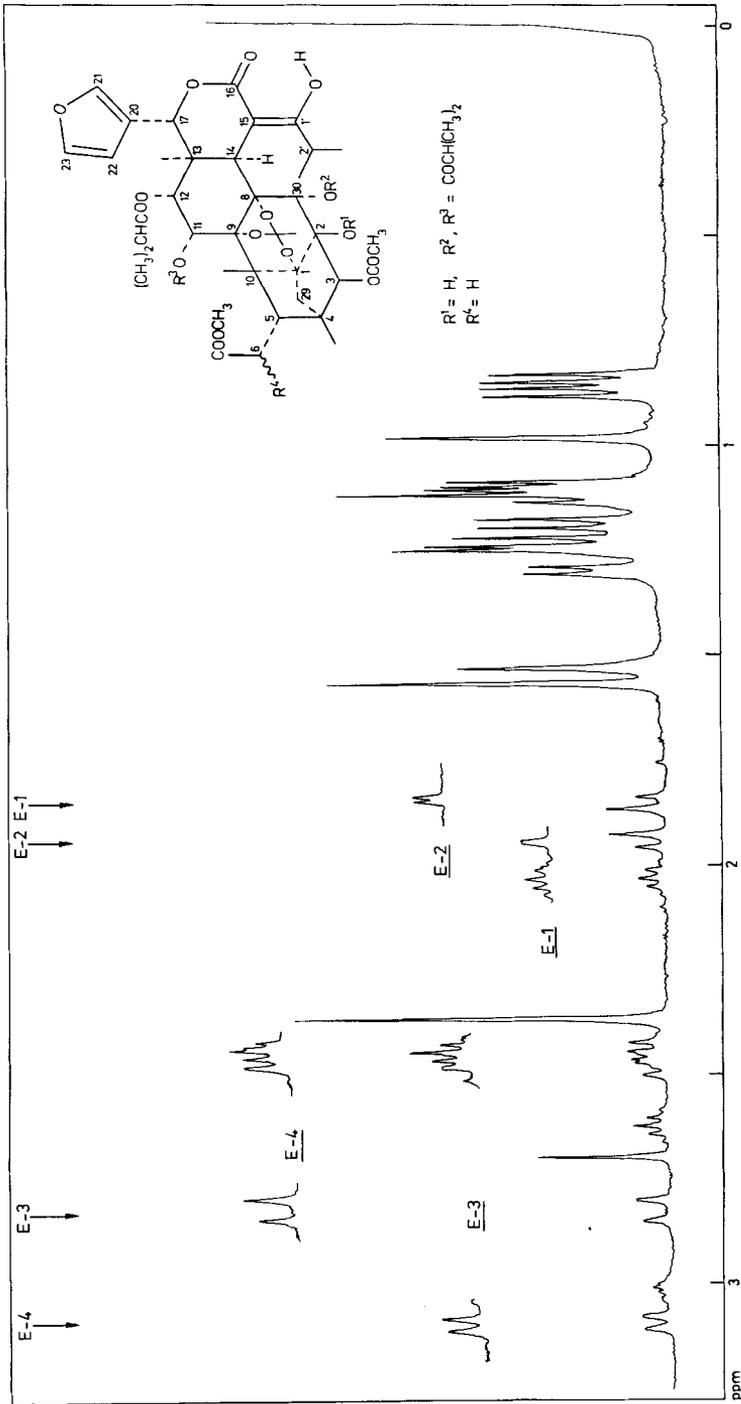


Fig. 2. Doppelresonanzversuche im FT.-360-MHz- $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum von Chukrasin B (1b) in  $\text{CDCl}_3$

Tab. 2. Zuordnung der Protonen in den 360-MHz-FT-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Chukrasine A-E (1a-1e)<sup>a)</sup>

Protonen	1a	1b	1c	1d	1e
H-C(2 <sup>a</sup> )	3,000, m.	3,014, m	3,022, m	3,011, m	3,009, m
2 H <sub>3</sub> C-C(2 <sup>a</sup> )	1,137, d, J = 7,0 1,312, d, J = 7,0	1,128, d J = 7,0 1,296, d J = 7,0	1,139, d J = 7,0 1,319, d J = 7,0	1,162, d J = 7,0 1,312, d J = 7,0	1,157, d J = 7,0 1,303, d J = 7,0
H-C(3)	4,888, s	4,889, s	4,897, s	5,744, s	5,732, s
H-C(5) <sup>b)</sup>	3,132, s	3,086, br. d J <sub>AX</sub> + J <sub>BX</sub> = 11,0	3,102, br. d, J <sub>AX</sub> + J <sub>BX</sub> = 11,0	3,050, br. d, J <sub>AX</sub> + J <sub>BX</sub> = 11,0	3,052, br. d, J <sub>AX</sub> + J <sub>BX</sub> = 11,0
H-C(6) <sup>b)</sup>	4,787, s	2,453, m, J <sub>BX</sub> = 11,0	2,463, m, J <sub>BX</sub> = 11,0	2,449, m, J <sub>BX</sub> = 11,0	2,451, m, J <sub>BX</sub> = 11,0
H-C(11) <sup>c)</sup>	5,556, d, J = 2,5	2,818, br. d, J <sub>AB</sub> = 18,0	2,828, br. d, J <sub>AB</sub> = 18,0	2,821, br. d, J <sub>AB</sub> = 18,0	2,822, br. d, J <sub>AB</sub> = 18,0
H-C(12) <sup>c)</sup>	4,614, d, J = 2,5	5,510, d, J = 2,5	5,520, d, J = 2,5	5,499, d, J = 2,5	5,499, d, J = 2,5
H-C(14)	3,316, s	4,656, d, J = 2,5	4,659, d, J = 2,5	4,652, d J = 2,5	4,670, d, J = 2,5
H-C(17)	5,833, s	3,322, s	3,333, s	3,329, s	3,326, s
H-C(21)	7,529, br. s	5,942, s	5,926, s	5,959, s	5,948, s
H-C(22)	6,360, br. s	7,617, br. s	7,594, br. s	7,594, br. s	7,595, br. s
H-C(23)	7,271, br. s	6,386, br. s	6,408, br. s	6,400, br. s	6,380, br. s
H-C(29)	1,816, d 2,189, d, J <sub>AB</sub> = 11,0	7,252, br. s	7,262, br. s	7,255, br. s	7,255, br. s
H-C(30)	5,273, s	1,847, d, 1,938, d, J <sub>AB</sub> = 11,0	1,857, d, 1,947, d J <sub>AB</sub> = 11,0	1,814, d, 2,011, d, J <sub>AB</sub> = 11,0	1,821, d 2,009, d, J <sub>AB</sub> = 11,0
		5,510, s	5,520, s	5,478, s	5,499, s

COOCH <sub>3</sub>	3,901, <i>s</i>	3,711, <i>s</i>	3,719, <i>s</i>	3,694, <i>s</i>	3,700, <i>s</i>
CH <sub>3</sub> C(O) <sub>3</sub>	1,583, <i>s</i>	1,566, <i>s</i>	1,576, <i>s</i>	1,563, <i>s</i>	1,562, <i>s</i>
H <sub>3</sub> C-C(4), -C(10), -C(13)	1,652, <i>s</i> 1,154, <i>s</i> 1,522, <i>s</i>	0,982, <i>s</i> 1,248, <i>s</i> 1,527, <i>s</i>	0,992, <i>s</i> 1,258, <i>s</i> 1,522, <i>s</i>	0,992, <i>s</i> 1,258, <i>s</i> 1,511, <i>s</i>	0,994, <i>s</i> 1,259, <i>s</i> 1,532, <i>s</i>
HO-C(2)	2,696, <i>s</i>	2,690, <i>s</i>	2,705, <i>s</i>		
HO-C(6)	2,979, <i>s</i>				
HO-C(1')	13,768, <i>s</i>	13,670, <i>s</i>	13,781, <i>s</i>	13,892, <i>s</i>	13,800, <i>s</i>
CH <sub>3</sub> COO-C(3)	2,306, <i>s</i>	2,361, <i>s</i>	2,356, <i>s</i>	2,366, <i>s</i>	2,378, <i>s</i>
CH <sub>3</sub> CO	1,958, <i>s</i>		1,967, <i>s</i>	1,933, <i>s</i> 2,100, <i>s</i>	2,101, <i>s</i>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOO-C(12)	2,046, <i>m</i>	2,026, <i>m</i>	2,028, <i>m</i>	2,031, <i>m</i>	2,028, <i>m</i>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOO-C(11) und -C(30)	2,628, <i>m</i>	2,613, <i>m</i> 2,442, <i>m</i>	2,621, <i>m</i>	2,616, <i>m</i>	2,618, <i>m</i> 2,410, <i>m</i>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOO-C(12)	0,840, <i>d</i> 0,869, <i>d</i> <i>J</i> = 7,0	0,841, <i>d</i> 0,873, <i>d</i> <i>J</i> = 7,0	0,846, <i>d</i> 0,878, <i>d</i> <i>J</i> = 7,0	0,838, <i>d</i> 0,868, <i>d</i> <i>J</i> = 7,0	0,841, <i>d</i> 0,875, <i>d</i> <i>J</i> = 7,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOO-C(11) und -C(30)	1,194, <i>d</i> 1,238, <i>d</i> <i>J</i> = 7,0	1,179, <i>d</i> 1,229, <i>d</i> <i>J</i> = 7,0	1,191, <i>d</i> 1,233, <i>d</i> <i>J</i> = 7,0	1,189, <i>d</i> 1,233, <i>d</i> <i>J</i> = 7,0	1,189, <i>d</i> 1,234, <i>d</i> <i>J</i> = 7,0
	1,098, <i>d</i>	1,098, <i>d</i>			1,076, <i>d</i> 1,095, <i>d</i> <i>J</i> = 7,0

a) Aufgenommen mit einem Bruker HX-360-FT.-Spektrometer bei 360 MHz in CDCl<sub>3</sub>-Lösung. Chemische Verschiebung in ppm relativ zu TMS.  
Abkürzungen: *s* = Singulett, *d* = Dublett, *m* = Multipllett, *br.* = breit, *J* = Spin, Spin-Kopplungskonstante in Hz.

b) Die  $\delta$ -Werte für das ABX-System wurden nach der Näherungsmethode erster Ordnung bestimmt.

c) Diese Signale können vertauscht sein.

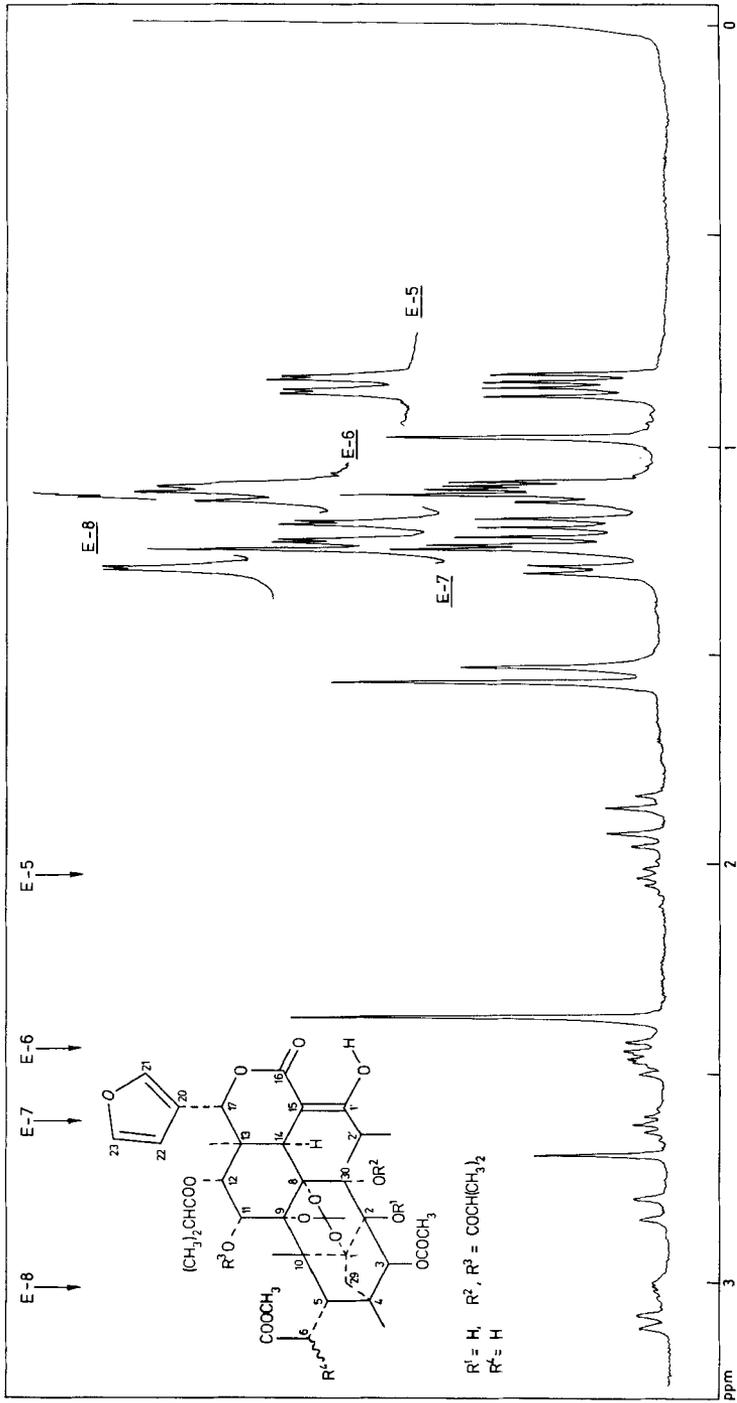


Fig. 3. Doppelresonanzversuche im FT.-360-MHz.- $^1H$ -NMR.-Spektrum von Chukrasin B (**1b**) in  $CDCl_3$

Mit Ausnahme von **1a** treten in den Chukrasinen und Busseinen zwei Carbonylsignale immer am gleichen Ort in Erscheinung. Da lediglich C(7) und C(16) für diese stets unveränderte chemische Verschiebung in Frage kommen, müssen die Resonanzen bei *ca.* 173 und *ca.* 170 ppm diesen beiden Carbonylfunktionen zugeschrieben werden. Die Beobachtung, dass die Hydroxygruppe an C(6) in Chukrasin A (**1a**) eine Verschiebung des C(7)-Signals nach 174,2 ppm bewirkt, diente zur Unterscheidung dieser beiden Carbonylgruppen. Die verbleibenden Carbonylsignale stammen von den diversen Acyloxyresten. Dabei treten die Carbonylresonanzen der Acetoxygruppen durchwegs bei höherem Feld in Erscheinung als die entsprechende Signale der Isobutyryloxyreste. Dem beobachteten Unterschied in den chemischen Verschiebungen von 3,5 ppm steht ein berechneter Wert von 5,3 ppm gegenüber [16]. Damit lässt sich die Anzahl der Acetoxy- bzw. Isobutyryloxygruppen direkt aus den <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren ablesen.

**9. Die 360-MHz-<sup>1</sup>H-NMR.-Spektren.** - Die Zuordnung der Signale (*Tab. 2*) wurde anhand der Doppelresonanzversuche mit Chukrasin B (**1b**) und in Anlehnung an die bekannten <sup>1</sup>H-NMR.-spektroskopischen Daten der Tetranortriterpene getroffen [10] [17-20]. Die Einstrahlungen E-1 und E-2 (*Fig. 2*) auf den *A*- bzw. *B*-Teil des *AB*-Systems bei 1,847 und 1,938 ppm der beiden Protonen an C(29) ergaben, dass jeweils der andere Teil zu einem breiten Singulett zusammenfällt. Dieses charakteristische *AB*-System wurde bei allen 1,29-Cyclomeliacaten beobachtet [1] [7] [8] [14].

Das *ABX*-System der Protonen an C(5) und C(6) in **1b-1e** wurde mit Hilfe von Spin-Spin-Entkopplungsversuchen nachgewiesen. Wie Betrachtungen an Raummodellen ergaben, sind die sterischen Verhältnisse bei C(5) und C(6) so, dass für  $J_{AX}$  nur minimale Werte zu erwarten sind. Die *A*- und *X*-Teile geben deswegen breite dublettartige Signale. Die Einstrahlung im *A*-Teil bei 2,82 ppm (*Fig. 2*, E-3) hat zur Folge, dass die *B*- und *X*-Protonen als *BX*-System bei 2,403 bzw. 3,033 ppm ( $J = 11,0$ ) in Erscheinung treten. Nach Einstrahlung auf den *X*-Teil bei 3,09 ppm (*Fig. 2*, E-4) erscheinen die *A*- und *B*-Protonen an C(6) als *AB*-System bei 2,458 bzw. 2,817 ppm ( $J_{AB} = 18,0$ ). Da die Einstrahlung auf den *B*-Teil nur eine unvollständige Entkopplung des *B*-Protons ergab, wurden für die *A*- und *X*-Protonen lediglich eine Intensitätserhöhung beobachtet. Die Einstrahlungen auf die Methinprotonen (*Fig. 3*, E-5 bis E-8) hatten zur Folge, dass jeweils zwei Dublette zu zwei Singuletteten zusammenfielen. Auf diese Weise wurde gezeigt, dass das Methinproton bei 3,014 ppm (H-C(2')) mit den Methylsignalen bei 1,128 und 1,296 ppm (2 H<sub>3</sub>C-C(2')) koppelt, während das Methinproton bei 2,613 ppm und die Methylublette bei 1,179 und 1,229 ppm genauso zusammengehören wie das Methinmultipllett bei 2,442 ppm und die Dublette bei 1,098 und 1,109 ppm ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOO-C(11) und -C(30)). Ausserdem ging aus den Experimenten hervor, dass eine Kopplung zwischen dem Multipllett bei 2,026 ppm und den beiden Methylubletten bei 0,841 und 0,873 ppm besteht ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOO-C(12)). Diese Resultate wurden durch die Einstrahlungen auf die Methylsignale der Isobutyryloxygruppen bestätigt, indem dabei jeweils die Multipllette zu Singuletteten zusammenfielen. Die Zuordnung der Furanring-Protonen stützt sich einerseits auf verfügbare Literaturwerte [20] [21] und auf die Doppelresonanzversuche in den 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR.-Spektren von Chukrasin B (**1b**). Die Methoxycarbonyl- und Orthoestergruppen sowie die Signale der drei Gerüst-methylgruppen [18] [22] liessen sich in Analogie zu den Busseinen [1] festlegen. Die dabei im Spektrum von Chukrasin A (**1a**) beobachteten Verschiebungen von H<sub>3</sub>C-C(10) und -C(4) sind auf die Oxygenierung an C(6) zurückzuführen. Die Signale bei *ca.* 3,3 und *ca.* 5,9 ppm lassen sich analog zu anderen Tetranortriterpenen H-C(14) und -C(17) zuordnen [17] [20].

Das enolische Proton erscheint in den Spektren der Chukrasine zwischen 13,67 und 13,89 ppm, wobei wie bei den Busseinen in einigen 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR.-Spektren eine schwache homoallylische Kopplung ( $J = 1,2$ ) mit dem Proton an C(14) auftritt.

Das Signal bei 4,89 ppm in den Spektren von **1a-1c** wurde aufgrund der Hydrolyseergebnisse H-C(3) zugeordnet.

Die Zuordnung der Isopropylgruppe an C(1') basiert auf einem Vergleich der Chukrasin-Spektren mit demjenigen von Bussein D.

Die Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.055.0.73, 2.294.0.74 und 2.435.0.75) unterstützt. Wir danken Herrn Dr. W. Breitenstein für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

## Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Die Schmelzpunkte wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert. Substanzproben für Mikroanalysen, optische Drehungen und Spektren wurden mindestens 14 Std. bei 25°/0,02 Torr getrocknet. Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts (*E. Thommen*) ausgeführt. Die IR.-Spektren ( $\text{cm}^{-1}$ ) wurden mit einem *Perkin-Elmer*-Gitterspektrometer, Modell 125, die UV.-Spektren ( $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\log \epsilon$ )) auf einem *Beckman*-D.K.2-Spektrometer und die 90-MHz- $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren (ppm) sowie die 22,63-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren (*Tab. 1*) mit einem *Bruker* WH-90-Gerät mit *Fourier*-Transform im Spektrollaboratorium des Instituts (*K. Aegeter*) aufgenommen. Die mit einem *Bruker* HX-360-Spektrometer mit *Fourier*-Transform vermessenen 360-MHz- $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren (*Tab. 2*) verdanken wir Herrn Dr. *H. P. Kellerhals*, *Spektrospin AG.*, Fällanden. In den NMR.-Spektren bedeuten: *s*=Singulett, *d*=Dublett, *m*=Multipllett, *br.*=breit, *J*=Spin-Spin-Kopplungskonstante in Hz. Die Aufnahme der nieder- und hochaufgelösten Massenspektren (*m/e*) wurde in den Spektrollaboratorien (Dr. *H. Lichti*) der Firma *Sandoz AG.*, Basel, auf einem *CEC* 21-110B-Instrument vorgenommen. Zur Bestimmung der optischen Drehungen wurde ein *Perkin-Elmer* Polarimeter, Modell 141, benützt. Für die präparative Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel 60 PF<sub>254</sub> (*E. Merck AG.*) beschichtete Glasplatten (präp. DC.-Platten) verwendet (Schichtdicke 2 mm), und für die Dünnschichtchromatographie dienten Fertigplatten (DC.-Fertigplatten) Kieselgel 60 F<sub>254</sub> bzw. Aluminiumoxid 60 F<sub>254</sub> (neutral) (Schichtdicke 0,25 mm) der Firma *E. Merck AG.*, Darmstadt. Die Substanzen wurden mittels UV.-Licht oder durch Besprühen mit verdünnter Schwefelsäure und anschliessendes Erwärmen sichtbar gemacht. Für die präp. DC. wurde ausschliesslich UV.-Licht verwendet. Zur Trocknung der Substanzlösungen diente geglühtes Natriumsulfat. Lösungen wurden, sofern nicht anders vermerkt, im Vakuum (i.V.) in einem Rotationsverdampfer bei einer Badtemp. von 50–60°, eingedampft. Abkürzungen: RT.=Raumtemperatur; HV.=Hochvakuum.

2. *Trennung.* Die Auftrennung der Chukrasine erfolgte auf die in *Schema 3* angegebene Weise. Ein Teil (34 g) des getrockneten Rohextraktes aus *Chukrasia tabularis* wurde in 15 l Äther aufgenommen und nach Filtration über Kieselgur 6mal mit insgesamt 5 l 2N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung extrahiert. Der nach dem Entfernen des Äthers i.V. verbliebene Neutralteil (32 g) wurde in 1 l Methanol/Wasser 9:1 gelöst und durch 3malige Extraktion mit je 200 ml Benzin von den Fetten und Ölen befreit. Entfernen des Alkohols aus der wässrig-methanolischen Lösung und 3malige Extraktion der Wasserphase mit je 100 ml Äther ergab nach dem Eindampfen 20,4 g rohes Material. Davon wurden 4 g auf 5 präp. DC.-Platten (100×20 cm; Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1, 5malige Entwicklung) vorgetrennt. Die dabei erhaltenen drei Zonen wurden gesondert nochmals einer analogen präp. DC. unterworfen. Von den isolierten Zonen I–IV wurden die ersten drei auf je 5 präp. DC.-Platten (100×20 cm; Kieselgel, Cyclohexan/Essigester 1:1, 2malige Entwicklung) weiter aufgetrennt. Dies ergab die Zonen Ia und Ib, IIa, IIb und IIc sowie IIIa, IIIb und IIIc. Umkristallisation von Ia aus Methanol/Wasser lieferte 503 mg Chukrasin A (**1a**).

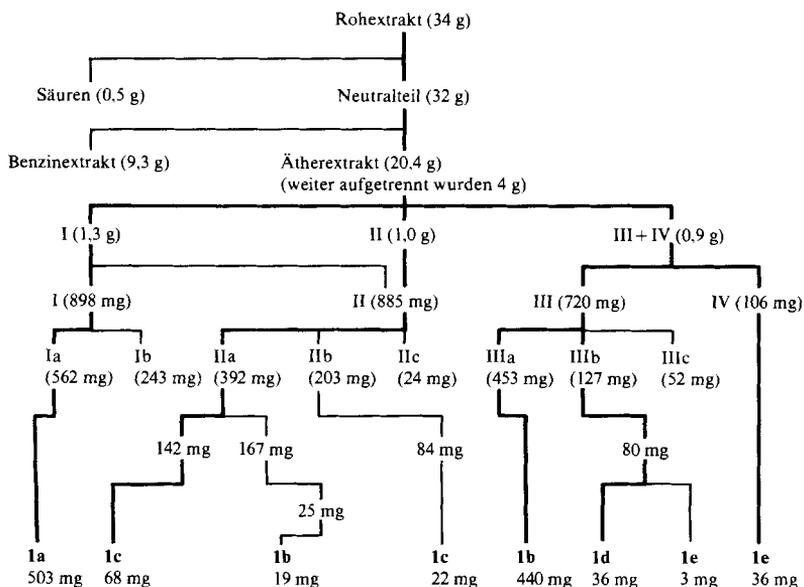
IIa wurde auf 6 DC.-Fertigplatten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Benzol/Methanol 95:5, 2malige Entwicklung) aufgetrennt. Aus der langsamer laufenden Zone wurden durch weitere chromatographische Reinigung auf 10 DC.-Fertigplatten (Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1) und durch anschliessende Umkristallisation aus Methanol/Wasser 68 mg Chukrasin C (**1c**) gewonnen. Die rascher wandernde Zone wurde auf 2 präp. DC.-Platten (20×20 cm;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Benzol/Methanol 92,5:7,5) weiter aufgetrennt. Anschliessende chromatographische Reinigung der Hauptzone auf fünf DC.-Fertigplatten (Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1, 2malige Entwicklung) und Umkristallisation aus Methanol/Wasser ergab 19 mg Chukrasin B (**1b**).

Die Chromatographie der Zone IIb auf 13 DC.-Fertigplatten (Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1, 2malige Entwicklung) ergab eine Hauptzone, welche nach weiterer Reinigung auf 8 DC.-Fertigplatten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Benzol/Methanol 9:1) und Umkristallisation aus Methanol/Wasser 22 mg Chukrasin C (**1c**) lieferte.

Aus der Zone IIIa wurden durch Kristallisation aus Methanol/Wasser 440 mg Chukrasin B (**1b**) gewonnen.

Umkristallisation der Zone IIIb aus Methanol/Wasser und anschliessende Chromatographie auf 7 DC.-Fertigplatten (Kieselgel, Benzol/Methanol 95:5, 4malige Entwicklung) ergab 2 Zonen. Daraus wurden durch Kristallisation aus Methanol/Wasser 36 mg Chukrasin D (**1d**) bzw. 3 mg Chukrasin E (**1e**) erhalten.

Schema 3



Trennung der Zone IV auf 12 DC.-Fertigplatten (Kieselgel, Benzol/Methanol 95:5, 3malige Entwicklung) und anschliessende Kristallisation der Hauptzone aus Methanol/Wasser lieferte 36 mg Chukrasin E (1e).

**Charakterisierung von Chukrasin A (1a).** Rf 0,44 (Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1, Smp. 190–194°,  $[\alpha]_D^{25} = -58 \pm 2^\circ$  ( $c = 1,00$ , Chloroform). - UV. (Äthanol): 208 (3,71), 268 (3,91). - IR. (KBr): 3520 br. (OH), 1740 br. (C=O), 1640 und 1595 ( $\beta$ -Dicarbonyl), 1215 ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ). - MS.: 902,3599 ( $M^+$ , ber. für  $\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{O}_{19}$  902,3572), 884 ( $M^+ - 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )), 859 ( $M^+ - 43$  ( $\text{CH}_3\text{CO}$ )), 842 ( $M^+ - 60$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )), 831 ( $M^+ - 71$  ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$ )), 95 ( $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2$ ), 71 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$ ).

$\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{O}_{19}$  (902) Ber. C 59,92 H 6,48 O 33,70% Gef. C 59,97 H 6,65 O 33,27%

**Charakterisierung von Chukrasin B (1b).** Rf 0,56 (Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1), Smp. 271–273°,  $[\alpha]_D^{25} = -58 \pm 2^\circ$  ( $c = 1,00$ , Chloroform). - UV. (Äthanol): 207 (3,81), 267 (4,01). - IR. (KBr): 3570 (OH), 1735 (C=O), 1640 und 1595 ( $\beta$ -Dicarbonyl), 1210 ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ). - MS.: 914,3995 ( $M^+$ , Ber. für  $\text{C}_{47}\text{H}_{62}\text{O}_{18}$  914,3936), 896 ( $M^+ - 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )), 883 ( $M^+ - 31$  ( $\text{CH}_3\text{O}$ )), 871 ( $M^+ - 43$  ( $\text{CH}_3\text{CO}$ )), 843 ( $M^+ - 71$  ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$ )), 95 ( $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2$ ), 71 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$ ).

$\text{C}_{47}\text{H}_{62}\text{O}_{18}$  (914) Ber. C 61,76 H 6,84 O 31,51% Gef. C 61,63 H 7,04 O 31,47%

**Charakterisierung von Chukrasin C (1c).** Rf 0,56 (Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1), Smp. 237–238°,  $[\alpha]_D^{25} = -47 \pm 2^\circ$  ( $c = 0,78$ , Chloroform). - UV. (Äthanol): 207 (3,83), 268 (4,01). - IR. (KBr): 3580 (OH), 1740 (C=O), 1645 und 1600 ( $\beta$ -Dicarbonyl), 1215 ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ). - MS.: 886,3633 ( $M^+$ , Ber. für  $\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{O}_{18}$  886,3623), 868 ( $M^+ - 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )), 855 ( $M^+ - 31$  ( $\text{CH}_3\text{O}$ )), 843 ( $M^+ - 43$  ( $\text{CH}_3\text{CO}$ )), 826 ( $M^+ - 60$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )), 815 ( $M^+ - 71$  ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$ )), 95 ( $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2$ ), 71 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$ ).

$\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{O}_{18}$  (886) Ber. C 61,00 H 6,60% Gef. C 60,94 H 6,63%

**Charakterisierung von Chukrasin D (1d).** Rf 0,61 (Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1), Smp. 234–235°,  $[\alpha]_D^{25} = -40 \pm 2^\circ$  ( $c = 0,61$ , Chloroform). - UV. (Äthanol): 207 (3,81), 269 (3,99). - IR. (KBr): 1745 (C=O), 1645 und 1600 ( $\beta$ -Dicarbonyl), 1215 ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ). - MS.: 928,3716 ( $M^+$ , Ber. für  $\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{O}_{19}$  928,3729), 897 ( $M^+ - 31$  ( $\text{CH}_3\text{O}$ )), 885 ( $M^+ - 43$  ( $\text{CH}_3\text{CO}$ )), 868 ( $M^+ - 60$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )), 857 ( $M^+ - 71$ ), 95 ( $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2$ ), 71 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$ ).

$\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{O}_{19}$  (928) Ber. C 60,80 H 6,52% Gef. C 59,90 H 6,18%

*Charakterisierung von Chukrasin E (1e)*. Rf 0,61 (Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1), Smp. 212–216°,  $[\alpha]_D^{25} = -36 \pm 2^\circ$  ( $c=0,67$ , Chloroform). - UV. (Äthanol): 207 (3,82), 267 (3,99). - IR. (KBr): 1740 (C=O), 1640 und 1595 ( $\beta$ -Dicarbonyl), 1215 ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ). - MS.: 956,4009 ( $M^+$ , Ber. für  $\text{C}_{49}\text{H}_{64}\text{O}_{19}$  956,4042), 925 ( $M^+ - 31$  ( $\text{CH}_3\text{O}$ )), 913 ( $M^+ - 43$  ( $\text{CH}_3\text{CO}$ )), 885 ( $M^+ - 71$  ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$ )), 95 ( $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2$ ), 71 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$ ).

3. *3-Desacetylchukrasin A (3)*. Eine Lösung von 30,7 mg **1a** in 1 ml Methanol und 0,3 ml 2N NaOH wurde 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 0,3 ml 2N HCl wurden die flüchtigen Anteile i.V. entfernt. Der Eindampfrückstand wurde mit 5 ml Wasser verdünnt und im Kutscher-Stuedel-Apparat 40 Std. mit Methylenchlorid extrahiert. Das isolierte Rohprodukt (25,7 mg) wurde auf 3 DC-Fertigplatten (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester 1:1) gereinigt: 17 mg einheitliches amorphes **3**, welches bei Behandlung mit methanolischer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung eine Rotfärbung zeigt. Rf 0,34 (Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1),  $[\alpha]_D^{25} = -56 \pm 2^\circ$  ( $c=0,40$ , Chloroform). - UV. (Äthanol): 208 (3,87), 268 (3,92). - IR. (KBr): 3600 (freies OH), 1760 und 1740 (C=O), 1660 und 1620 ( $\beta$ -Dicarbonyl), 1255, 1170, 1150, 1000, 895. -  $^1\text{H-NMR}$ . (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 11,37 (s, HO-C(1')); 7,47, 7,17 und 6,31 (H-C(21), -C(22), -C(23)); 5,82 (s, H-C(17)); 5,58 (d,  $J=2,5$ , H-C(11)); 5,43 (s, H-C(30)); 4,78 (s, H-C(6)); 4,66 (d,  $J=2,5$ , H-C(12)); 3,91 (s,  $\text{COOCH}_3$ ); 3,55 (s, H-C(3)); 3,30 (s, H-C(14)); 3,20 (s, HO); 3,07 (s, H-C(5)); 2,64 (s, HO); 1,98 (s,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ); 1,64 (s,  $\text{H}_3\text{C}$ -Gerüst); 1,58 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}_3$ ); 1,54 (s,  $\text{H}_3\text{C}$ -Gerüst); 1,18 (s,  $\text{H}_3\text{C}$ -Gerüst). - MS.: 860 ( $M^+$ ), 842 ( $M^+ - 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )), 800 ( $M^+ - 60$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )), 789 ( $M^+ - 71$  ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$ )), 95 ( $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2$ ), 60 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), 43 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ).

$\text{C}_{43}\text{H}_{56}\text{O}_{18}$  (860) Ber. C 59,92 H 6,78% Gef. C 60,16 H 6,74%

4. *6-Dehydrochukrasin A (2)*. Eine Lösung von 100 mg **1a** in 1,5 ml Aceton und 0,1 ml  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung in Aceton wurde bei RT. 20 Min. gerührt. Nach Zugabe von 3 ml Wasser wurde die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Nach Reinigung des Rohprodukts auf DC-Fertigplatten (Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1) wurden 42 mg amorphes, leicht zersetzliches **2** erhalten. Das Produkt zeigte bei Behandlung mit methanolischer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung eine Rotfärbung. Rf 0,50 (Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1). - UV. (Äthanol): 202 (3,99), 268 (3,85). - IR. (KBr): 3580 (freies OH), 1740, 1720, 1640, 1590, 1215, 1140, 860. -  $^1\text{H-NMR}$ . (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 13,82 (s, HO-C(1')); 7,65, 7,27 und 6,43 (H-C(21), -C(22), -C(23)); 5,93 (s, H-C(17)); 5,40 (d,  $J=2,5$ , H-C(11)); 4,59 (d,  $J=2,5$ , H-C(12)); 3,89 (s,  $\text{COOCH}_3$ ); 2,73 (s, HO); 2,40 (s,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ); 1,97 (s,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ); 1,62 (s,  $\text{H}_3\text{C}$ -Gerüst); 1,59 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}_3$ ); 1,54 (s,  $\text{H}_3\text{C}$ -Gerüst); 1,13 (s,  $\text{H}_3\text{C}$ -Gerüst). - MS.: 900,3389 ( $M^+$ , Ber. für  $\text{C}_{45}\text{H}_{56}\text{O}_{19}$  900,3416), 882 ( $M^+ - 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )), 840 ( $M^+ - 60$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )), 829 ( $M^+ - 71$  ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$ )), 71 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$ ), 43 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ).

5. *1'-O-(p-Brombenzoyl)chukrasin A (4)*. Eine Lösung von 37 mg **1a** und 104 mg *p*-Brombenzoylchlorid in 2 ml Pyridin wurde 40 Std. bei 60° gerührt. Das Lösungsmittel wurde durch Abdampfen mit Benzol i.V. entfernt und das Rohprodukt 2mal auf präp. DC-Platten (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester 1:1 bzw. Benzol/Methanol 85:15) gereinigt: 30 mg reines, amorphes **4**. Behandlung von **4** mit methanolischer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung ergab keine Rotfärbung. Rf 0,48 (Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1),  $[\alpha]_D^{25} = -53 \pm 2^\circ$  ( $c=0,30$ , Chloroform). - UV. (Äthanol): 200 (4,58), 220 Sch. (4,24), 248 (4,42). - IR. (KBr): 3580 (freies OH), 1740 (C=O), 1240, 1220, 1140, 1060, 1000, 870. -  $^1\text{H-NMR}$ . (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,87 und 7,52 ( $AA'BB'$ -System,  $J=9,0$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ ); 7,57, 7,16 und 6,42 (H-C(21), -C(22), -C(23)); 5,54 (d,  $J=2,5$ , H-C(11)); 4,62 (d,  $J=2,5$ , H-C(12)); 3,82 (s,  $\text{COOCH}_3$ ); 3,10 (s, H-C(5)); 2,97 (s, HO); 2,80 (s, HO). - MS.: 1086/1088 ( $M^+$ ), 902 ( $M^+ - 184/186$  ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}$ )), 71 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$ ), 60 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), 43 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ).

$\text{C}_{52}\text{H}_{63}\text{BrO}_{20}$  (1087) Ber. C 57,40 H 5,84 Br 7,34% Gef. C 57,40 H 5,76 Br 7,11%

6. *1'-O-(p-Brombenzoyl)chukrasin B (6)*. Eine Lösung von 32 mg **1b** und 110 mg *p*-Brombenzoylchlorid in 2 ml Pyridin wurde 48 Std. bei 60° gerührt. Aufarbeiten wie unter Kap. 5 ergab 20 mg reines, amorphes **6**. Behandlung von **6** mit methanolischer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung ergab keine Rotfärbung. Rf 0,63 (Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1),  $[\alpha]_D^{25} = -73 \pm 2^\circ$  ( $c=0,60$ , Chloroform). - UV. (Äthanol): 198 (4,55), 248 (4,40). - IR. (KBr): 3580 (freies OH), 1740 (C=O), 1240, 1215, 1135, 1075, 1000, 870. -  $^1\text{H-NMR}$ . (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,82 und 7,49 ( $AA'BB'$ ,  $J=9,0$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ ); 7,60, 7,22 und 6,42 (H-C(21), -C(22), -C(23)); 5,84 (s, H-C(17)); 5,57 (d,  $J=2,5$ , H-C(11)); 5,49 (s, H-C(30)); 4,85 (s, H-C(3)); 4,71 (d,  $J=2,5$ , H-C(12)); 3,71 (s,  $\text{COOCH}_3$ ); 3,60 (s, H-C(14)); 3,13 (d,  $J=11,0$ , H-C(5)); 2,32 (s,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ); 1,67 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}_3$ ); 1,60 (s,  $\text{H}_3\text{C}$ -Gerüst). - MS.: 1096/1098 ( $M^+$ ), 913 ( $M^+ - 183/185$  ( $\text{C}_7\text{H}_4\text{BrO}$ )), 71 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}$ ), 43 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ).

$C_{54}H_{65}BrO_{19}$  (1097) Ber. C 58,96 H 6,14% Gef. C 59,06 H 6,11%

7. 3-Desacetylchukrasin B (5). Eine Lösung von 38 mg **1b** in 1 ml Dimethylformamid und 0,7 ml 2N NaOH wurde 5 Std. bei 60° gerührt. Das nach Zugabe von 0,7 ml 2N HCl und Entfernen der flüchtigen Anteile i.HV. erhaltene Rohprodukt wurde auf DC.-Fertigplatten (Kieselgel; Benzol/Methanol 9:1) gereinigt: 31 mg amorphes **5**. Bei Behandlung mit methanolischer  $FeCl_3$ -Lösung ergab **5** eine Rotfärbung. Rf 0,44 (Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1),  $[\alpha]_D^{25} = -54 \pm 2^\circ$  ( $c = 1,50$ , Chloroform). - UV. (Äthanol): 208 (3,83), 268 (3,94). - IR. (KBr): 3580 (freies OH), 1740 (C=O), 1640 und 1600 ( $\beta$ -Dicarbonyl), 1240, 1220, 1140, 870. -  $^1H$ -NMR. (90 MHz,  $CDCl_3$ ): 11,81 (s, HO-C(1')); 7,57, 7,25 und 6,35 (H-C(21), -C(22), -C(23)); 5,94 (s, H-C(17)); 5,62 (s, H-C(30)); 5,49 (d,  $J = 2,5$ , H-C(11)); 4,68 (d,  $J = 2,5$ , H-C(12)); 3,72 (s,  $COOCH_3$ ); 3,72 (s, H-C(3)); 3,29 (s, H-C(14)); 2,71 (s, HO); 1,70 (s,  $CH_3CO_3$ ); 1,55 (s,  $H_3C$ -Gerüst). - MS.: 872 ( $M^+$ ), 801 ( $M^+ - 71$  ( $(CH_3)_2CHCO$ )), 95 ( $C_5H_3O_2$ ), 71 ( $(CH_3)_2CHCO$ ).

8. 3-Desacetylchukrasin C (7). Eine Lösung von 25 mg **1c** in 3 ml Dimethylformamid und 0,7 ml 2N NaOH wurde 5 Std. bei 60° gerührt. Das nach Zugabe von 0,7 ml 2N HCl und Entfernen der flüchtigen Anteile i.HV. erhaltene Rohprodukt wurde auf präp. DC.-Platten (Kieselgel, Benzol/Methanol 85:15) gereinigt: 17 mg amorphes **7**. Behandlung von **7** mit methanolischer  $FeCl_3$ -Lösung ergab eine Rotfärbung. Rf 0,42 (Kieselgel, Benzol/Methanol 9:1). - UV. (Äthanol): 208 (3,88), 268 (3,96). - IR. (KBr): 3580 (freies OH), 1740 (C=O), 1640 und 1600 ( $\beta$ -Dicarbonyl), 1240, 1220, 1140, 865. -  $^1H$ -NMR. (90 MHz,  $CDCl_3$ ): 13,71 (s, HO-C(1')); 7,52, 7,24 und 6,35 (H-C(21), -C(22), -C(23)); 5,87 (s, H-C(17)); 5,62 (s, H-C(30)); 5,48 (d,  $J = 2,5$ , H-C(11)); 4,71 (d,  $J = 2,5$ , H-C(12)); 3,72 (s,  $COOCH_3$ ); 3,72 (s, H-C(3)); 3,27 (s, H-C(14)); 2,70 (s, HO); 1,99 (s,  $CH_3COO$ ); 1,61 (s,  $CH_3CO_3$ ); 1,55 (s,  $H_3C$ -Gerüst); 1,03 (s,  $H_3C$ -Gerüst). - MS.: 844 ( $M^+$ ), 784 ( $M^+ - 60$  ( $CH_3COOH$ )), 773 ( $M^+ - 71$  ( $(CH_3)_2CHCO$ )), 95 ( $C_5H_3O_2$ ), 71 ( $(CH_3)_2CHCO$ ), 43 ( $CH_3CO$ ).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Th. Ragetti, R. Hänni & Ch. Tamm, in Vorbereitung.
- [2] D. L. Dreyer, «Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe», Bd. 26, Springer Verlag, Wien und New York 1968, S. 190.
- [3] E. K. Adesogan & D. A. H. Taylor, J. chem. Soc. (C) 1968, 1974.
- [4] D. A. H. Taylor, J. chem. Soc. (C) 1969, 2439.
- [5] D. A. Okorie & D. A. H. Taylor, Phytochemistry 10, 469 (1971).
- [6] R. Hänni, Ch. Tamm, V. Gullo & K. Nakanishi, Chem. Commun. 1975, 563.
- [7] H. R. Harrison, O. J. R. Hodder, C. W. L. Bevan, D. A. H. Taylor & T. G. Halsall, Chem. Commun. 1970, 1388.
- [8] R. R. Arndt & W. H. Baarschers, Tetrahedron 28, 2333 (1972).
- [9] D. A. Brown & D. A. H. Taylor, J. chem. Research (S) 1978, 20.
- [10] J. D. Connolly, J. D. R. Henderson, R. McCrindle, K. H. Overton & N. S. Bhacca, J. chem. Soc. (C) 1965, 6935.
- [11] A. T. McPhail & G. A. Sim, Tetrahedron Letters 1964, 2599.
- [12] V. P. Gullo, I. Miura, K. Nakanishi, J. Okogun & D. Ekong, Privatmitteilung an Ch. Tamm.
- [13] J. D. Connolly, D. A. Okorie & D. A. H. Taylor, J. chem. Soc. Perkin I 1972, 1145.
- [14] D. A. H. Taylor, J. chem. Soc. Perkin I 1974, 437.
- [15] T. G. Halsall, K. Wragg, J. D. Connolly, M. A. McLellan, L. D. Bredell & D. A. H. Taylor, J. chem. Research (S) 1977, 154.
- [16] J. T. Clerc, E. Preitsch, S. Sternhell, « $^{13}C$ -Kernresonanzspektroskopie», Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1973, S. 88.
- [17] J. W. Powell, J. chem. Soc. (C) 1966, 1794.
- [18] K. O. Jibodu, N. S. Ohochuku & D. A. H. Taylor, J. chem. Soc. (C) 1970, 2396.
- [19] J. D. Connolly, R. McCrindle & K. H. Overton, Tetrahedron 24, 1497 (1968).
- [20] J. D. Connolly, R. McCrindle, K. H. Overton & M. D. C. Warnock, Tetrahedron 24, 1507 (1968).
- [21] L. M. Jackman & S. Sternhell, 'Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry', 2nd Ed. Pergamon Press Oxford (etc.) 1969, S. 209.
- [22] N. S. Ohochuku & D. A. H. Taylor, J. chem. Soc. (C) 1969, 864.