

$\text{CH}-\text{OH}$. 4 (10 mg) dissolved in *p*-dioxane (3 ml) was warmed with 2 N H_2SO_4 (0.6 ml) for 15 min at 60°, and treated with NaIO_4 (50 mg) in 2 N H_2SO_4 (0.5 ml). After 10 min, the reaction mixture was extracted with Et_2O (50 ml). The Et_2O layer was washed with H_2O and reduced in vol. The reaction product was identified as capryl aldehyde ($R_t = 5.1$ min) by comparison with an authentic sample using GLC [3].

Acknowledgements—The author thanks Dr. S. Kurokawa for measurement of MS.

REFERENCES

- Yano, K. (1977) *Phytochemistry* **16**, 263.
- Bohlmann, F., Zdero, C. and Niedballa, U. (1968) *Chem. Ber.* **101**, 2987.
- Bohlmann, F. and Kleine, K.-M. (1966) *Chem. Ber.* **99**, 2096.
- Bolmann, F., Arndt, C., Bornowski, H., Kleine, K.-M. and Herbst, P. (1964) *Chem. Ber.* **97**, 1179.
- Bohlmann, F., Bornowski, H. and Arndt, C. (1963) *Annalen* **668**, 51.
- Lam, L. (1971) *Phytochemistry* **10**, 647.
- Bohlmann, F. and Zdero, C. (1969) *Chem. Ber.* **102**, 1691.

ILEX-LACTON, EIN BISNORMONOTERPEN NEUARTIGER STRUKTUR AUS *ILEX AQUIFOLIUM**

HARTMUT THOMAS und HERBERT BUDZIKIEWICZ

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln, 5000 Köln 41, Greinstraße 4, W. Germany

(Received 3 December 1979)

Key Word Index—*Ilex aquifolium*; Aquifoliaceae; Ilex lactone; bisnornoneterpene.

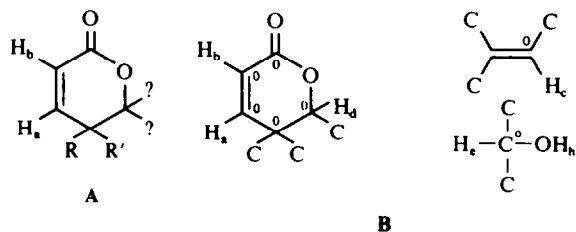
Abstract—The structure of Ilex lactone from *Ilex aquifolium* has been determined as 3-(3'-hydroxycyclopent-1-enyl)-Z-propenoic acid-1,5'-lactone.

Aus den Früchten von *Ilex aquifolium* ließ sich ein Bisnornoneterpfen (1) isolieren, für das wir den Namen Ilex-Lacton vorschlagen. Über die Strukturaufklärung wird im folgenden berichtet.

Massenspektroskopisch konnte die Summenformel als $C_8\text{H}_8\text{O}_3$ bestimmt werden. Das Fragmentierungsmuster selbst ist uncharakteristisch (s. Experimentelles). Im IR-Spektrum finden sich Banden bei 1725 und 1640 cm^{-1} , die von einem α,β -ungesättigten δ -Lacton herrühren können. Die wichtigsten Strukturinformationen stammen aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Tabelle 1): Das 2-Protonen-AB-System (H_a und H_b) bestehend aus einem Doppeldeublett und einem Doppeltriplett kann einer mit einer Carbonylgruppe konjugierten (nach der Größe der Kopplungskonstanten Z -) Doppelbindung zugeordnet werden, deren H-Signale nur durch Fernkopplung weiter aufgespalten sind. In Verbindung mit den IR-Daten ergibt sich daraus die Partialstruktur A.

Damit sind zwei O-Atome festgelegt. Bei dem dritten handelt es sich um eine OH-Gruppe, da das Signal von H_e bei Zusatz von D_2O verschwindet.

H_d und H_f müssen—nach ihrer chemischen Verschiebung zu schließen—an C-Atome gebunden sein, die



O-substituiert sind, und zwar an zwei verschiedene C-Atome, da die beiden Protonen nicht miteinander koppeln. Bei H_e handelt es sich um das Proton einer sekundären Alkoholgruppierung (bei Acetylierung Verschiebung um 1 ppm nach tieferem Feld), H_d muß somit an das C, das das Atherende des Lactons trägt, gebunden sein.

H_c ist nach seiner Verschiebung vinylischer Natur und steht, da es nur eine Aufspaltung von <1 Hz zeigt, an einer dreifach substituierten Doppelbindung. Damit läßt sich die Partialstruktur zu B erweitern.

Von den acht in dem Terpen enthaltenen C-Atomen können die sieben mit einem o markierten kein weiters H tragen und erscheinen in der Partialstruktur B auch nur einmal. Die verbleibenden H_f und H_g müssen somit einer CH_2 -Gruppe angehören. Durch Doppelresonanz-

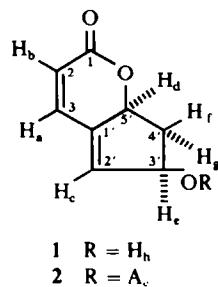
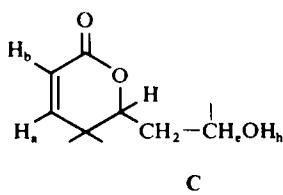
*6. Mitt. der Reihe "Inhaltsstoffe der Ordnung Celastrales". 5. Mitt. s. Ref. [1].

Tabelle 1. ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3)

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------|--|--|--|------------------------------------|
| H_a | 6,65 <i>dd</i> 10 (ab), 2 (ad) | 6,68 <i>dd</i> 10 (ab), 2 (ad) | 2,30 (äq), 1,40 (ax) <i>m</i> <i>m</i> | 1,67, 1,67 <i>m</i> <i>m</i> |
| H_b | 6,37 <i>dt</i> 10 (ab), 1,5 | 6,16 <i>dt</i> 10 (ab), 1,5 | 2,75 (äq), 2,30 (ax) <i>m</i> <i>m</i> | 2,40, 2,40 <i>m</i> <i>m</i> |
| H_c | 5,87 <i>s</i> | 5,87 <i>s</i> | 5,73 <i>s</i> | 2,00 <i>m</i> |
| H_d | 4,93 <i>ddd</i> 12,5 (dg), 5 (df), 2 (ad) | 4,96 <i>ddd</i> 12,5 (dg), 5 (df), 2 (ad) | 4,71 <i>ddd</i> 8,5 (dg), 4 (df), 1 | 4,85 <i>m</i> |
| H_e | 4,67 <i>m</i> 12,5 (eg), 5 (ef) | 5,67 <i>m</i> 12,5 (eg), 5 (ef) | 3,87 <i>m</i> 8 (eg), 3 (ef) | 4,52 <i>m</i> |
| H_f | 2,97 <i>m</i> 10,5 (fg), 5 (df), 5 (ef), 1,5 | 2,94 <i>m</i> 10,5 (fg), 5 (df), 5 (ef), 1,5 | 2,30 <i>m</i> | 1,67 <i>m</i> |
| H_g | 1,68 <i>m</i> 12,5 (eg), 12,5 (dg), 10,5 (fg) | 1,75 <i>m</i> 12,5 (eg), 12,5 (dg), 10,5 (fg) | 1,30 <i>m</i> 8,5 (dg), 8 (eg) | 1,67 <i>m</i> |
| H_h | ~2 breit | — | ~2,3 breit | — |
| $\text{H}-1'$ | — | — | — | 2,00 <i>m</i> |
| Acetat | — | 2,10 <i>s</i> | — | 2,03 <i>s</i> |

Untereinander sind jeweils angegeben Verschiebung (δ -Werte), Multiplicität (*s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Tripllett, *m* = Multiplett, *dd* = Doppeldublett usw.) und Kopplungskonstante (die Buchstaben verweisen auf die H-Atome in 1).

experimentell lässt sich zeigen, daß H_f und H_g mit einander (10,5 Hz) und jeweils mit H_d ($J_{df} = 5$ Hz, $J_{dg} = 12,5$ Hz) und mit H_e ($J_{ef} = 5$ Hz, $J_{eg} = 12,5$ Hz) koppeln. Damit kann man die Partialstruktur zu C erweitern:



Für den Einbau des H_e enthaltenden Strukturelementes ergibt sich somit nurmehr eine Möglichkeit (1). Bei dem Terpen handelt es sich also um das 3-(3'-Hydroxycyclopent-1-enyl)-Z-propensäure-1,5'-lacton.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum ergibt sich auch der relative sterische Bau des Moleküls: Im Doppelresonanzexperiment verschwinden beim Einstrahlen bei der Frequenz des Signals von H_f die 5 Hz-Aufspaltungen der Signale von H_d und H_e , beim Einstrahlen bei der Frequenz des Signals von H_g die

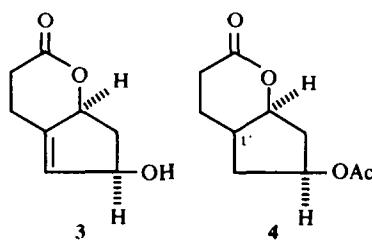
beiden 12,5 Hz-Aufspaltungen. Die Diederwinkel zwischen H_f und H_d sowie H_f und H_e sind somit gleich (analoges gilt für H_g), und H_d und H_e müssen folglich *cis*-ständig sein. Der starre Bau des Moleküls und die unterschiedliche Entfernung von H_f und H_g zu den beiden benachbarten O-Atomen erklärt den großen Unterschied (1,3 ppm) in der chemischen Verschiebung der Signale.

Im CD-Spektrum (Acetonitril) von 1 sind 3 Maxima zu erkennen (264 nm, $\Delta\epsilon + 1,81$; 224 nm, $\Delta\epsilon - 1,60$; 199 nm, $\Delta\epsilon - 1,88$). Nimmt man an, daß der Carbonylchromophor nicht planar ist, so ergibt sich nach der Heliziätsregel 3'-S,5'-R Konfiguration. Geht man dagegen von einem planaren Chromophor aus, so folgt aus der Sektorregel—angewandt auf den Hydroxylwasserstoff als störende Gruppe—umgekehrt 3'-R,S'-S Konfiguration. Eine einfache Entscheidung ist nicht möglich, da bei gespannten Molekülen Dreiding-Modelle nicht unbedingt den sterischen Bau exakt wiedergeben.

Die Hydroxylgruppe läßt sich acetylieren (2), wodurch sich im ^1H -NMR-Spektrum (s. Tabelle 1) im wesentlichen nur die Signallage von H_e verändert (s. oben). Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 2 bestätigt die Struktur [2,3]: 21,2 ($\text{CH}_3\text{CO}-$), 36,6 (CH_2), 68,2 und 78,3 ($\text{CH}-\text{O}$), 113,7, 122,9 und 140,4 ppm ($\text{C}=\text{C}$). Nur die Signale der Carbonyl-C-Atome sind wegen der großen Relaxationszeit nicht einwandfrei zu erkennen.

Mit Pd-Kohle als Katalysator kann man selektiv die

Doppelbindung im Lactonring hydrieren (3). Im ^1H -NMR-Spektrum verschwinden die Signale von H_a und H_b im Olefinbereich, die der nunmehr nicht mehr allylständigen H_d und H_e sind zu höherem Feld verschoben, während im Methylenbereich 4 neue Signale auftreten. Wegen des immer noch starren Molekülaus zeigen die äquatorialen und axialen Protonen unterschiedliche chemische Verschiebung (bzgl. der Zuordnung s. Tabelle 1). Bei drastischer Hydrierung ($\text{Pt}/\text{Eisessig}$) lässt sich auch der Fünfring hydrieren (4). Im ^1H -NMR-Spektrum verschwindet das Signal von H_c im Olefinbereich.



EXPERIMENTELLES

Rohmaterial. Aufarbeitung der Früchte von *Ilex aquifolium* erfolgte wie in Ref. [1] angegeben. Chromatographie des Ätherextraktes an Kieselgel 60 mit $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ (10:1) lieferte 1 als Fraktion zwischen Ursolsäure und 27-p-Cumaroxyursolsäure.

3-(3'-Hydroxycyclopent-1-enyl)-Z-propensäure-1,5'-lacton (1). Aus 20 kg Früchten konnten 30 mg 1 isoliert werden. Schmp. 99–101°. IR (KBr) s. Text. UV (MeOH): Max. 253 nm ($\epsilon = 6640$). $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 1. MS: m/e 152,0470 (71%) (ber.

152,0473 für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$): M^+ , 134, 0369 (11%) (ber. 134,0380 für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$): $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 123, 0447 (62%) (ber. 123, 0446 für $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2$): $[\text{M} - \text{CHO}]^+$, 110, 0368 (93%) (ber. 110, 0368 für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$): $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}]^+$, 95, 0499 (100%) (ber. 95, 0497 für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$): m/e 123 – CO.

3-(3'-Acetoxyxyclopent-1-enyl)-Z-propensäure-1,5'-lacton (2). ($\text{Ac}_2\text{O-Py}$, 1:3, 50°, 14 Std., 60% Ausb.). Farbloses Öl. $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 1, $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS). s. Text. Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch) 194.

3-(3'-Hydroxycyclopent-1-enyl)-propionsäure-1,5'-lacton (3). (Vorhydriertes Pd/C 5%, MeOH , 14 Std. H_2 , 90% Ausb.). Farbloses Öl. IR (KBr) 1740 cm^{-1} (CO). $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 1. Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch) 134.

3-(3'-Acetoxyxyclopentanyl)-propionsäure-1,5'-lacton (4). (Vorhydriertes PtO_2 , Eisessig, 14 Std. H_2 , 80% Ausb.). Farbloses Öl. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. Tabelle 1. Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch) 198.

Anmerkungen – Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir für das Massenspektrometer MAT 731, dem Fonds der chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und Herrn Prof. Dr. G. Snatzke, Univ. Bochum, für Aufnahme und Interpretation des CD-Spektrums bestens danken.

LITERATUR

1. Budzikiewicz, H. und Thomas, H. (1980) *Z. Naturforsch. Teil B* **35**, 226.
2. Breitmaier, E. und Bauer, G. (1977) *$^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$* . Thieme, Stuttgart.
3. Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J. und Simon, W. (1976) *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*. Springer, Berlin.