

Diterpensäuren aus *Oxytigma oxyphyllum* I.Léonard (Leguminosae)  
-----

W.SANDERMANN, K.BRUNS u. W.REICHHHELM<sup>+</sup>

Lehrstuhl für Holzwirtschaft (Holztechnologie) an der Universität  
Hamburg  
Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der  
Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft,  
Hamburg 80

(Received 27 April 1967)

Die Extraktion des Holzes von *O.oxxyphyllum*<sup>++</sup> (Handelsname: Tachitola) mit Äthanol/Benzol (1:1) lieferte 4,86% Extraktstoffe. Durch Behandlung der ätherlöslichen Bestandteile (74%) mit 2n-Sodalösung wurden 53% saure Anteile (SZ 170-171) abgetrennt, die nach Veresterung mit Diazomethan und anschließender Vakuumdestillation ein Methyl ester-Gemisch mit folgenden physikalischen Daten ergaben:

$K_{p0,3-0,4}$  156-167°C;  $n_D$  1,5097-1,5120;  $[\alpha]_D$  -26 bis -30° (Chlf.);  
VZ 171. Die GC-Untersuchung zeigte 4 Hauptkomponenten an (Abb. 1). Durch Chromatographie des Estergemisches an  $SiO_2/AgNO_3$  konnten die Substanzen A und B abgetrennt werden (Abb. 2).

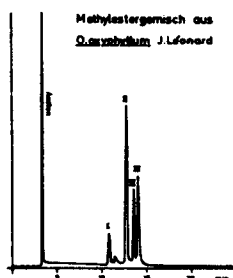


Abb. 1

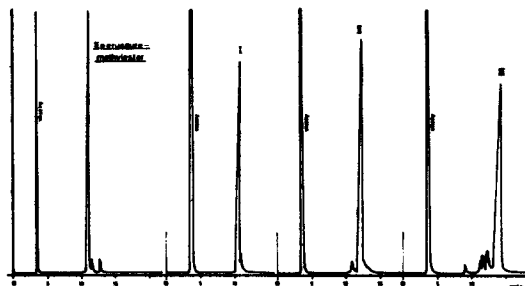


Abb. 2: Gaschromatogramme von A(I),  
B(II), C(III) u. Eperusäure-  
methylester

GC-Bedingungen:

$P_{H_2}$  = 2,0 atü;  $t$  = 250°C

Apparatur: Perkin-Elmer F 6 (FID)

Trennsäule: Perkin-Elmer 1 G 20 (Silicongummi)

<sup>+</sup> Auszug aus der Dipl.-Arbeit, Hamburg 1966

<sup>++</sup> Während der Zusammenstellung des Manuskriptes erhielten wir Kenntnis über die Arbeit von D.E.U.EKONG u. J.I.OKOGUN, Chem.Commun. 1967, 72-3. Diese und vorliegende Untersuchungen wurden unabhängig voneinander durchgeführt.

Substanz A

Aus der Elementaranalyse und dem Molgewicht von 320 (Massenspektrum) errechnete sich eine Bruttoformel von  $C_{21}H_{36}O_2$ . A stimmte weiterhin in den physikalischen Daten, dem IR-, NMR-<sup>1)</sup> und Massenspektrum<sup>2)</sup> sowie im GC (vgl. Abb. 2) mit enantio-13epilabd-8(17)-en-säure-15-methylester<sup>+++</sup> (Eperusäure-methylester) überein (Abb.3).

$n_D^{20}$  1,4953;  $[\alpha]_D^{20}$  -32,28° (Chlf.; c=0,02565); GC-Retent.-Zeit:10,51 min.

Lit.:  $n_D^{18}$  1,4982;  $[\alpha]_D$  -28°; -36° 1,3)

IR: 3100,1640,893/cm ( $>C-H_2$ ); 1738,1160/cm (COOMe); 1384,1364/cm (gem.-di-Me)

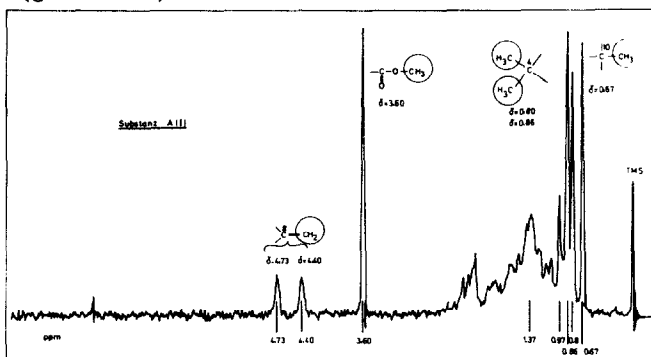


Abb. 3: NMR-Spektrum von A(I)

Substanz B

MG 318 (Massenspektrum), Bruttoformel  $C_{21}H_{34}O_2$ , enthielt neben einer  $C_8-C_{17}$ -Doppelbindung eine weitere trisubstituierte Olefinbindung  $C_{13}-C_{14}$  wie aus dem IR- und NMR-Spektrum hervorgeht (Abb. 4). Die  $C_{16}$ -Methylgruppe und das H-Atom am  $C_{14}$  stehen hierbei in trans-Stellung zueinander, wie sich aus dem Vergleich der entsprechenden NMR-Signale bei  $\delta$  2,10/2,13 mit denen der Labda-8(17), trans-13-dien-15,19-dicarbonsäure (Agathendisäure) ergab<sup>4)</sup>.

Auf Grund der physikalischen Daten und der Spektrenergebnisse ist der Substanz B demnach die Struktur und Stereochemie des enantio-Labda-8(17), trans-13-dien-säure-15-methylesters (II) zuzuordnen,

<sup>+++</sup> Nomenklaturbezeichnungen nach einem Vorschlag von J.W. ROWE (Privatmitteilung)

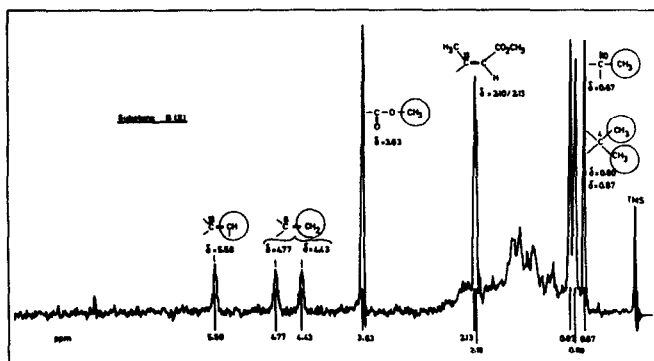
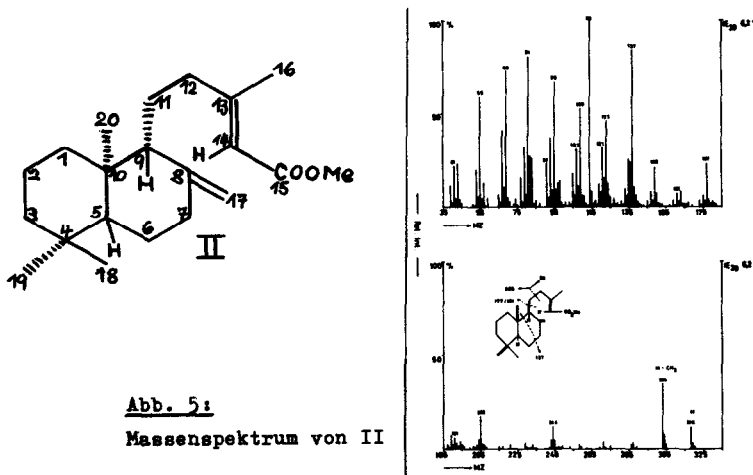
- 1) HENRICK, C.A. u.P.R.JEFFERIES, Tetrahedron 21, 1175-90(1965)
- 2) ENZELL, C.R. u.R.RYHAGE, Arkiv för Kemi 23, 367-99(1965)
- 3) KING, F.E. u.G.JONES, J.chem.Soc.(London)1955, 658-65
- 4) BORY, S., FETIZON, M. u.P.LASZLO, Bull.Soc.Chim.France 1963, 2310-22

der auch von HUGEL u. Mitarb.<sup>5)</sup> aus Trachylobium verrucosum isoliert worden ist.

$n_D^{20}$  1,5131;  $[\alpha]_D^{20}$  -42,44° (Chlf.;  $c=0,0328$ ); GC-Retent.Zeit: 12,25 min.

Lit.:  $[\alpha]_D$  -45° (Chlf.)<sup>5)</sup>

IR: 3080,1640,894/cm ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ); 1718,1150,1225,1655/cm ( $-\text{C}=\text{CH}-\text{COOMe}$ ); 1385,1365/cm (gem.-di-Me); 867,850/cm ( $-\text{C}=\text{CH}-$ )



5) HUGEL, G., OEHLISCHLAGER, A.C. u. G.OURISSON, Tetrahedron Suppl. 8, Part I, 203-16 (1966)

Neben den Verbindungen A und B wurde eine weitere Substanz C (III) isoliert, die jedoch bisher nicht rein erhalten werden konnte (vgl. Abb. 2), deren Massenspektrum Molekülpeaks bei  $M = 318$  und  $M = 332$  aufwies. Im IR-Spektrum waren folgende Banden zu erkennen: 1640, 864, 852/cm ( $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}-$ ); 1720, 1150, 1655, 1225/cm ( $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{COOMe}$ ); 1384, 1364/cm (gem.-di-Me). Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um das  $\Delta^{7-8}$ -Isomere von B (II).

Herrn Doz. Dr. H. Fr. GRÜTZMACHER, Institut für Organ. Chemie der Universität Hamburg, danken wir für die bereitwillige Aufnahme der NMR- und Massenspektren.

Für die freundliche Überlassung einer Probe Eperusäure-methylester danken wir Herrn Dr. G. JONES, Dept. of Chemistry, University of Keele, Keele/Staffordshire, U.K.