

DITERPENE VOM KAURANTYP AUS DER COMPOSITE

ESPELETIA SCHULTZII (WEDD)

C. H. Brieskorn und E. Pöhlmann

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Universität Würzburg

(Received in Germany 27 September 1968; received in UK for publication 7 October 1968)

Aus der sauren Fraktion des Petrolätherextraktes der "Harzgallen" von ESPELETIA SCHULTZII sind durch Säulenchromatographie an Kieselgel drei neue Diterpencarbonsäuren S 1 (18 %), S 2 (3,3 %) und S 3 (1,1 %) isoliert worden^{x)}.

Verbindung	Formel	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D^{20}$
S 1 (I)	$C_{20}H_{28}O_2$	155 - 157° C	+ 32,1°
S 2 (VI)	$C_{20}H_{32}O_4$	173 - 174° C	- 84,9°
S 3 (IX)	$C_{20}H_{30}O_3$	216 - 218° C	--

Die Säure S 1 (I) liefert bei der Selendehydrierung Pimanthren als Hauptprodukt, neben Reten und 1,5,6-Trimethylnaphthalin. Bei der katalytischen Hydrierung mit PtO_2 in Methanol wird ein Mol Wasserstoff, mit Pd/C als Katalysator werden 2,1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Die Tetrahydroverbindung (II) läßt sich mit $LiAlH_4$ zum entsprechenden Alkohol (III), Fp. 146,5° C,

^{x)} Nach einer Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. Piozzi, Palermo, hat er aus ESPELETIA GRANDIFLORA die von uns beschriebene Säure S 3 isoliert.

reduzieren. Dieser wird mit CrO_3 zum Aldehyd oxidiert, der mit Dithioglykol das Dithioacetal ergibt. Nach Desulfurierung mit Raney-Nickel ist α -Dihydrokauran (IV) nachweisbar. Die Carboxylgruppe in (I) befindet sich am C-4 in axialer Anordnung. Dies ergibt sich aus dem pK_{MCS} -Wert¹⁾ von (II) 8,70, dem IR-Spektrum seines Methylesters (1140 cm^{-1})²⁾ und dem NMR-Spektrum von (III) (AB-Quartett bei 3,44 und 3,76 ppm, $J = 10,5 \text{ Hz}$)³⁾.

Bei der Ozonisierung von (I) entsteht Formaldehyd, wodurch eine der beiden Doppelbindungen als endständige Methylengruppe charakterisiert ist. Durch Oxidation von (I) mit Osmiumtetroxid/Perjodat⁴⁾ entsteht (V), Fp. 195 - 196° C. Nach Hydrieren der Doppelbindung ist es mit 16 Oxo-17 nor-kauran-19 carbonsäure identisch.

Die zweite Doppelbindung ist nach dem NMR-Spektrum (Triplet bei 5,25 ppm, $J = 6,5 \text{ Hz}$) und nach dem IR-Spektrum (815 cm^{-1}) trisubstituiert. Es kommen die Positionen $\Delta 9$ (11) bzw. $\Delta 5$ (6) in Betracht. Eine $\Delta 5$ (6)-Position entspricht einer β, γ -ungesättigten Carbonsäure, die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bzw. beim Erhitzen in Collidin bzw. Pyridin decarboxylieren müßte⁵⁾. Diese Veränderung ist an (I) nicht zu beobachten. Um die $\Delta 9$ (11)-Lage zu beweisen, wird die exocyclische Methylengruppe in (I) in Gegenwart von PtO_2 hydriert. Die Dihydroverbindung, Fp. 167 - 168,5° C, wird ozonisiert und das Reaktionsprodukt nach Reduktion mit LiAlH_4 mit Selen dehydriert. Im Dehydrierungsprodukt ist 1,6-Dimethylnaphthalin enthalten.

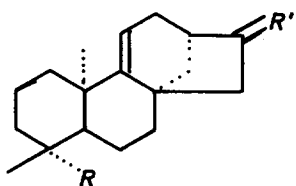
Die Säure S 1 besitzt auf Grund dieser Ergebnisse die Struktur einer Kaur- $\Delta 9$ (11), 16 dien-19 carbonsäure.

Die Säure S 2 (VI) nimmt bei der Hydrierung nur ein Mol Wasserstoff auf. Die Doppelbindung ist wie bei (I) endständig (Formaldehydbildung bei der Ozonspaltung). Im IR-Spektrum zeigt die Verbindung eine Bande bei 1725 cm^{-1} , die auf das Vorhandensein einer Acetoxigruppe hindeutet. Nach Verseifen von (VI) läßt sich Essigsäure gaschromatographisch nachweisen. Die Zugehörigkeit zum Kaurantyp ergibt sich durch Abbau von (VI) zu (IV). Die Carboxylgruppe befindet sich am C-4 in axialer Anordnung (pK_{MCS} -Wert 8,51¹⁾ IR-Spektrum des Methylesters von (VI) Bande bei 1140 cm^{-1})²⁾.

Im NMR-Spektrum von (VI) sind die Methylenprotonen nach "tieferem" Feld verschoben (5,1 und 5,27 ppm), was auf die unmittelbare Nachbarschaft der Acetoxigruppe zur Doppelbindung schließen läßt. Wird (VI) ozonisiert, so ergibt das Reaktionsprodukt mit TTC-Reagenz ein dunkelrotes Farbprodukt, womit die α -KetoIgruppierung bewiesen ist. Durch Verseifen von (VI) und anschließende Oxidation mit JONES-REAGENZ wird (VII) erhalten, Fp. 194 - 197,5⁰ C. Es zeigt im UV-Spektrum bei 234 nm ($\epsilon = 5400$) ein für α, β -ungesättigte Ketone charakteristisches Maximum. Die α -Konfiguration der Acetoxigruppe ergibt sich aus dem NMR-Spektrum von Dihydro- S 2 (VIII)⁶⁾. Das Spektrum zeigt bei 4,57 ppm ein Dublett ($J = 3,5$ Hz).

Die Verbindung S 2 besitzt somit die Struktur einer 15 α -Acetoxi-kaur-16 en-19 carbonsäure.

Die Säure S 3 (IX) ist mit dem Verseifungsprodukt von (VI) identisch. Sie besitzt die Struktur einer 15 α -Hydroxi-kaur-16 en-19 carbonsäure.

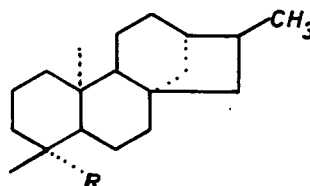


I R = COOH

R' = $>CH_2$

V R = COOH

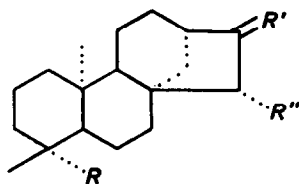
R' = O



II R = COOH

III R = CH₂OH

IV R = CH₃



VI R = COOH

R' = $>CH_2$

R'' = OAc

VII R = COOH

R' = $>CH_2$

R'' = O

VIII R = COOH

R' = CH₃

R'' = OAc

IX R = COOH

R' = $>CH_2$

R'' = OH

Im unverseifbaren Anteil des Petrolätherextraktes sind die beiden Diterpenkohlenwasserstoffe Phyllocladen und Kauren und der Diterpenalkohol (-) 16 α -Hydroxikauran, Fp. 218° C, enthalten.

Neben den Diterpenderivaten haben wir aus dem Unverseifbaren noch die n-Alkane der Kettenlänge C₂₀ bis C₃₁ als Harnstoffaddukte abgetrennt und gaschromatographisch identifiziert.

Literatur:

1. Herrn Prof. Dr. W. Simon, Eidgen. Techn. Hochschule Zürich, danken wir für die Bestimmung der pK_{MCS}-Werte.
2. Bory, S. und M. Fetizon, Bull. Soc. chim. France, 570 (1964)
3. Wenkert, E. und P. Beak, Tetrahedron Letters 11,358 (1961)
4. Pappo, R., D. S. Allen, P. U. Lemieux und W. S. Johnson, J. org. Chemistry 21, 478 (1956)
5. Tschesche, R., J. Duphorn und G. Snatzke, Liebigs Ann. Chem. 667, 151 (1963)
6. Piozzi, F., A. Quilico, R. Mondelli, T. Ajello, V. Spiro und A. Melera, Tetrahedron 8, 515 (1966)