

ZUR KENNTNIS DER BITTERSTOFFE AUS CNEORACEEN, I¹⁾

A. Mondon⁺ und H. Callsen²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

D-2300 Kiel, Olshausenstr. 40 - 60

(Received in Germany 27 December 1974; received in UK for publication 14 January 1975)

Cneorum pulverulentum (Vent.)³⁾, ein Strauch aus der Familie der Cneoraceen und Endemit der Kanarischen Inseln, enthält neben zahlreichen Chromonen und einigen Cumarinen^{4,5)} neuartige Bitterstoffe, über die wir berichten wollen. Im Dünnschichtchromatogramm von Blattextrakten erkennt man die Verbindungen an den roten Flecken, die nach Besprühen mit Schwefelsäure sofort oder nach anschließendem Erhitzen sichtbar werden. Wir haben die aus den Blattextrakten rein dargestellten Verbindungen wegen der charakteristischen Anfärbung kurz als Terpen A, B, C und D bezeichnet⁶⁾. Die Bitterstoffe verändern sich in den Frogenauszügen in Gegenwart von Chlorophyll schnell, ebenso ist ein längeres Verweilen auf Kieselgelsäulen oder in Chloroformlösung zu vermeiden - die Isolierung gelingt daher nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen.

Nach den Elementaranalysen und hochauflösenden Massenspektren liegen Verbindungen mit einem Grundgerüst von 25 C-Atomen vor. Die Terpene B und C haben die gleiche Summenformel $C_{25}H_{26}O_7$ und sind Stereoisomere mit übereinstimmenden Fragmenten der Massenspektren. Aus der Zusammensetzung ergeben sich 13 ungesättigte Zentren für Ringe und Doppelbindungen. Die Terpene A und D $C_{26}H_{30}O_8$ und $C_{25}H_{28}O_8$ können formal aus den Terpenen B und C durch Anlagerung von Methanol oder Wasser hervorgehen. Da A aus D durch Methylieren erhalten wird⁷⁾, gehören beide der gleichen sterischen Reihe an; ob diese von B oder C abzuleiten ist, bleibt vorerst ungewiß. Die Bitterstoffe sind hochoxydierte Sesterterpenoide, deren Vorkommen im Bereich der Phanerogamen neuartig ist⁸⁾.

Die engen Beziehungen zwischen der vier Sesterterpenen ergeben sich aus dem Vergleich der UV- und IR-Spektren in Tab. 1 und den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Tab. 2. In den NMR-Spektren von A und D fehlt jeweils das Signal eines olefinischen Protons, dafür kommen die Signale einer OCH_3 - bzw. OH-Gruppe hinzu; damit wird die Annahme bestätigt, daß sich A und D ebenfalls vom Grundgerüst $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_7$ ableiten.

Tabelle 1

Schmelzpunkte, Drehwerte, UV- und IR-Spektren der Sesterterpene A - D.

	Schmp. in °C.	$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (c=1) ⁺	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ nm (ϵ)	IR (KBr), $\nu_{\text{cm}^{-1}}$
<u>A</u>	220-222	-74.6°	210.5 (13500)	3130, 1510, 875 (Furan), 1770, 1755, (C=O), 3065, 1605 (C=C)
<u>B</u>	196-198	+91.7°	209.5 (23650)	3150, 3130, 1505, 870 (Furan), 1760, 1750 (C=O), 3065, 1680, 1602 (C=C)
<u>C</u>	199-200	+32.4°	209 (24450)	3130, 3110, 1505, 872 (Furan), 1763, 1740 (C=O), 3080, 1670, 1605 (C=C)
<u>D</u>	214-216	-7.2° +) in CHCl_3	209 (14250)	3600 (OH), 3130, 1505, 872 (Furan), 1765, 1744 (C=O), 3100, 1602 (C=C).

Tabelle 2

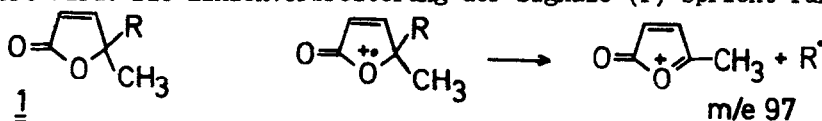
 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Sesterterpene A - D, δ (ppm), 60 MHz in CDCl_3 , TMS = 0.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(k)	(l)
<u>A</u>	1.26 1.32 1.52	7.43 6.24	6.07 7.34	5.40					2.58 2.76 3.87		
<u>B</u>	1.33 1.40 1.54	7.43 6.38	6.02 7.45	5.27 6.10 4.29							
<u>C</u>	1.33 1.43 1.54	7.48 6.30	6.02 7.45	5.38 6.15 4.24							
<u>D</u>	1.28 1.47 1.55	7.43 6.23	6.03 7.40	5.37					2.20 2.64 3.84		

(a) = s, 3H; (b) = m, 2H (α -Furan); (c) = m, 1 H (β -Furan); (d) = d ($J = 6$ Hz) 1 H (α -Butenolid) und (e) = d ($J = 6$ Hz) 1 H (β -Butenolid); (f) = s (verbreitert) 1 H; (g) = d ($J = 2$ Hz) 1 H (X-Teil eines MX-Systems und (h) = dq ($J_{\text{MX}} = 2$ Hz) 1 H (M-Teil eines ABMX-Systems); (i) = d (A: $J = 15$ Hz, D: $J = 14$ Hz) 1 H und (k) = d (A: $J = 15$ Hz, D: $J = 14$ Hz) 1 H; (l) = t (A: $J = 3$ Hz, D: $J = 5$ Hz) 1 H.

Zur Strukturaufklärung geben die NMR-Daten der Tab. 2 folgende Hinweise: sie zeigen drei Singulets (a) für tertiäre Methylgruppen, zwei Multipletts (b) und (c) mit insgesamt drei Protonen für einen β -substituierten Furanring und zwei Olefinprotonen (d) und (e) für einen Butenolidring. Alle vier Verbindungen haben verbreiterte Singulets (f) für ein Proton zwischen 5.27 und 5.40 ppm; nur bei B und C treten die Signale (g) und (h) mit je einem Proton für die Gruppierung $-\text{CH}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ auf und bei A und D die Dubletts (i) und (k) einer Methylengruppe, bzw. die Triplets (l) für das Proton einer $-\text{O}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ Gruppe. Im Methyläther A erscheint das Singulett der OCH_3 -Gruppe bei 3.44 und im Alkohol D das austauschbare Proton der OH-Gruppe bei 3.42 ppm.

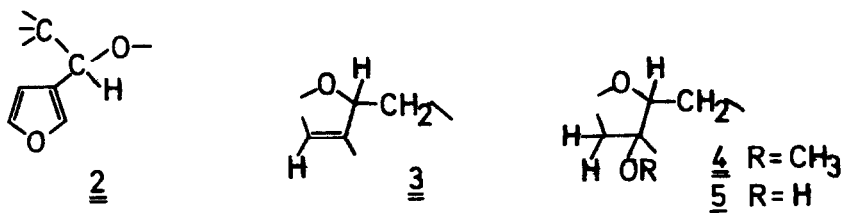
Die Zuordnung der Signale (b) und (c) zu einem β -substituierten Furanring werden durch Banden der IR-Spektren und den positiven Ehrlich-Test bestätigt. Die sich z.T. überdeckenden Signale (b) und (e) werden durch $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ unterschiedlich stark zu tieferem Feld verschoben und lassen sich dann als getrennte Signalgruppen zuordnen. Die Signale (d) und (e) entsprechen den Olefinprotonen α,β -ungesättigter γ -Lactone mit Carbonylbanden der IR-Spektren zwischen 1770 und 1740 cm^{-1} . Da die genannten Protonen nicht weiter aufgespalten werden, steht an den γ -C-Atomen der Ringe kein Wasserstoff; nach den Massenspektren trägt das C-Atom bei allen vier Sesterterpenen eine Methylgruppe, erkenntlich an dem intensiven Fragment der Massenzahl 97, durch das die Teilstruktur 1 gesichert wird. Die Linienverbreiterung der Signale (f) spricht für eine Methin-



gruppe in α -Stellung zum Furanring, wahrscheinlich verbunden mit einem Sauerstoffatom und einem tertiären C-Atom entsprechend der Teilstruktur 2.

Nach Doppelresonanzversuchen koppeln die Signale (g) und (h) von B und C miteinander; nach der Entkopplung liegt (g) als Singulett und (h) als Quadruplett vor, aufgespalten durch zwei magnetisch nicht äquivalente Protonen als Nachbarn. Es liegt ein ABMX-System vor mit (g) als X-Teil und (h) als M-Teil, während der AB-Teil nicht sichtbar ist. Das Proton (h) ist nach der chemischen Verschiebung mit einem Sauerstoffatom verbunden, entsprechend der

Teilstruktur 2. Die trisubstituierten Doppelbindungen der Stereoisomeren B und C werden durch die IR-Banden bei 1680 und 1670 cm^{-1} bestätigt. Bei der Anlagerung von Methanol oder Wasser an die trisubstituierte Doppelbindung von 2 tritt die Methoxy- oder OH-Gruppe an das tertiäre C-Atom unter Bildung der Teilstrukturen 4 und 5 für die Sesterterpene A und D.



Die Maxima der UV-Spektren stehen mit den Teilstrukturen im Einklang; die gefundenen ϵ -Werte der Sesterterpene A und D stimmen gut mit dem durch Addition der Chromophore von 1 und 2 berechneten Wert von 14000 überein. Für die Sesterterpene B und C erhöht sich der ϵ -Wert durch Hinzufügen der Teilstruktur 3 auf etwa 24000.

Die doppelten Carbonylbanden der IR-Spektren lassen vermuten, daß die beiden noch nicht zugeordneten Sauerstoffatome wahrscheinlich einer weiteren γ -Lacton-Gruppe angehören; die Zahl der Ringe in den Sesterterpenen würde dann insgesamt sieben betragen.

Die Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Literatur

- 1) Inhaltsstoffe der Cneoraceen, V. Mitteilung.
- 2) H.Callsen, Dissertation, Univ. Kiel 1972.
- 3) auch *Neochamaelea pulverulenta* benannt.
- 4) A.Mondon und H.Callsen, Chem.Ber. 108 (1975) im Druck.
- 5) A.G.González, J.P.Castañeda und B.M.Fraga, An.Quim. 70, 91 (1972).
- 6) A.Mondon, H.Callsen und P.Hartmann, Chem.Ber. 108 (1975) im Druck.
- 7) B.Epe, unveröffentlicht.
- 8) Vgl. G.A.Cordell, Phytochemistry 13, 2343 (1974).