

ZUR KENNNTNIS DER BITTERSTOFFE AUS CNEORACEEN, III¹⁾

A. Mondon⁺, H. Callsen und B. Epe

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

D-2300 Kiel, Olshausenstr. 40 - 60

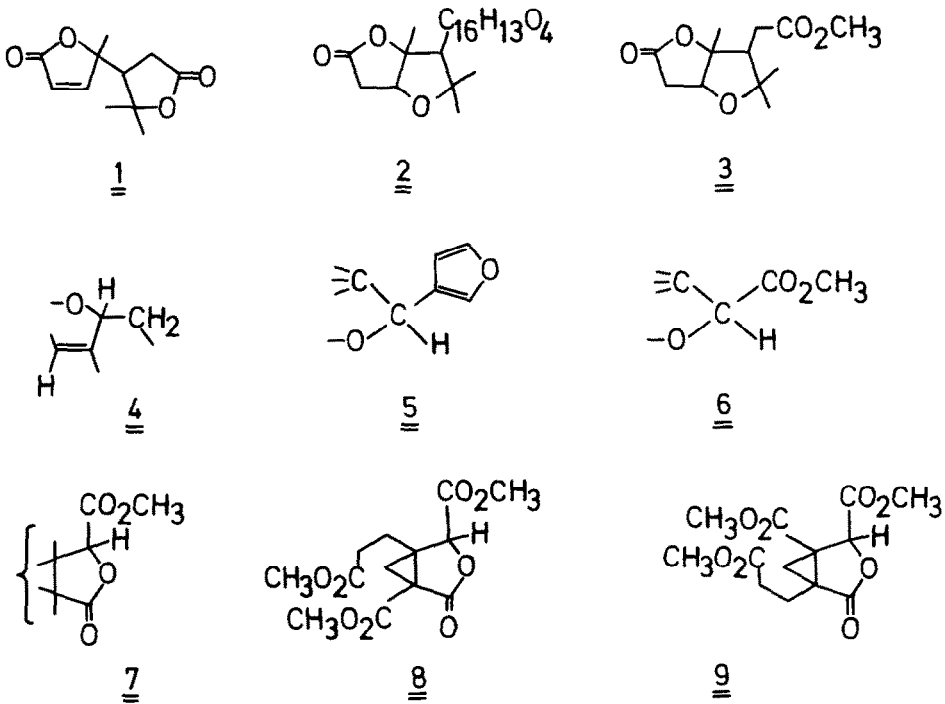
(Received in Germany 7 January 1975; received in UK for publication 27 January 1975)

Wir berichten über Untersuchungen zur Strukturaufklärung von Cneorin C, einem typischen Bitterstoff aus *Cneorum pulverulentum* (Vent.). Die Verbindung hat den Schmp. 199-200° C, ist optisch aktiv mit dem Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +32.4^\circ$ (c=1) und gehört nach der Summenformel $C_{25}H_{26}O_7$ zu den Sesterterpenoiden. Beim Ozonabbau und nachfolgender Oxidation erhält man das Dilacton 1 vom Schmp. 133-135°C und durch Umlagerung mit Säure das isomere Cneorin C_{III} vom Schmp. 184-185° C, für das die Partialstruktur 2 nachgewiesen ist^{2,3)}. Für Cneorin C wurden nach spektroskopischen Daten die Teilstrukturen 4 und 5 abgeleitet und das noch fehlende Sauerstoffatom einer C=O-Gruppe in einem γ -Lactonring zugeordnet^{2,3)}.

Die Partialstruktur 2 enthält im Rest $C_{16}H_{13}O_4$ noch den Furanring der Teilstruktur 5, man findet daher im NMR-Spektrum bei tieferem Feld die typischen Signale der drei Furanprotonen, außerdem aber ein Singulett für ein einzelnes Proton bei 6.60 ppm³⁾. Die Vermutung, daß dieses Proton einem trisubstituierten Furanring angehöre³⁾, wird durch das UV-Spektrum von C_{III} mit λ_{max} 215 nm ($\epsilon = 10200$) und λ_{sh} 230 nm ($\epsilon = 6300$) gestützt, da zur Extinktion des β -substituierten Furanringes mit einem ϵ -Wert von etwa 5000 ein Betrag gleicher Größe hinzuzufügen ist.

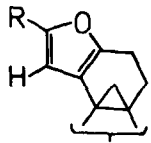
Die Ozonspaltung von Cneorin C_{III} mit anschließender Oxidation durch Perhydrol sollte eine Entscheidung durch das Experiment herbeiführen. Es gelang, das Rohprodukt in eine Mono- und eine Tricarbonsäure aufzutrennen, die als Me-

thylester charakterisiert wurden.

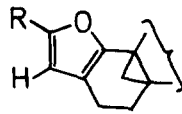


Der Monomethylester hat die Summenformel $C_{12}H_{18}O_5$, schmilzt bei $75^\circ C$ und hat IR-Carbonylbanden bei 1777 (γ -Lacton) und 1724 cm^{-1} (Ester); sein 1H -NMR-Spektrum⁴⁾ zeigt drei Singulets für tertiäre Methylgruppen, ein Multiplett für fünf Protonen von 2 - 3 ppm, ein Singulett für die Methylgruppe des Esters bei 3.73 ppm und ein Quadruplett für ein einzelnes Proton zentriert bei 4.21 ppm (X-Teil von ABX). Unter Heranziehung der Partialstruktur 2 für Cneorin C_{III} ist dem Monomethylester die Strukturformel 3 zuzuordnen, die auch dem Massenspektrum mit dem Basispeak m/e 227 und den Fragment-Ionen m/e 211, 167 und 125 entspricht.

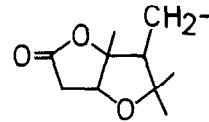
Schwieriger ist die Strukturermittlung der zweiten Komponente; sie liegt nur ölig vor, erweist sich aber im Gaschromatogramm nach der Destillation i.Hochvak. als einheitlich. Das 1H -NMR-Spektrum⁴⁾ zeigt Singulets bei 3.71 (3H) und 3.86 ppm (6H) für drei Methylestergruppen, ein Singulett bei 4.82 ppm für ein einzelnes Proton und ein Multiplett für 6 Protonen zwischen 2 und 3 ppm. Das Signal bei 4.82 ppm ist dem Proton der Teilstruktur 6 zuzuordnen.



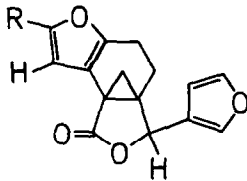
A(1,2)



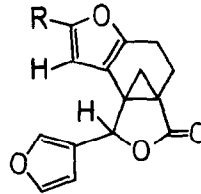
B(1,2)



R

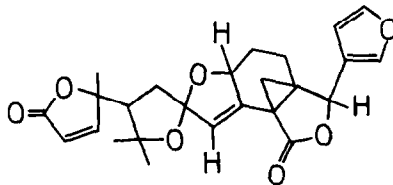


A(1)



A(2)

Nachdem die Struktur für Cneorin C_{III} durch den Ozonabbau bekannt ist, sind alle Strukturelemente zur Formulierung des Sesterterpens C₂₅H₂₆O₇ verfügbar: aus dem Dilacton 1, der Teilstruktur 4 und dem Tricarbonsäureester 8 ergibt sich für Cneorin C die Strukturformel 10⁵⁾, die wir als Arbeitshypothese weiteren Untersuchungen zugrunde legen.

10

Die Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefordert.

Literatur

- 1) Inhaltsstoffe der Cneoraceen, VII. Mitteilung.
- 2) A.Mondon und H.Callsen, Tetrahedron Letters 1975, I. Mitteil. im Druck.
- 3) A.Mondon und H.Callsen, Tetrahedron Letters 1975, II. Mitteil. im Druck.
- 4) Angaben in δ (ppm), 60 MHz, für Lösungen in CDCl₃, TMS = 0.
- 5) Formulierung zuerst im Arbeitsbericht vom 22.2.1974 an die Deutsche Forschungsgemeinschaft verwendet.