

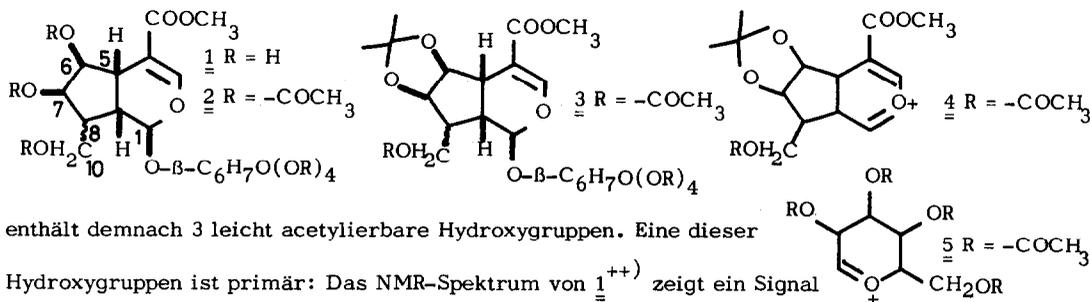
NYCTANTHOSID, EIN NEUES IRIDOID AUS NYCTANTHES ARBOR-TRISTIS L.<sup>+</sup>)

Horst Rimpler und Jens-Uwe Junghanns

Institut für Pharmakognosie und Phytochemie der Freien Universität Berlin

(Received in Germany 20 May 1975; received in UK for publication 5 June 1975)

Im Rahmen chemotaxonomischer Untersuchungen wurde aus *Nyctanthes arbor-tristis* L. nach bereits beschriebener Methode<sup>1)</sup> ein neues Iridoid, Nyctanthosid (farbloser Lack, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>, M = 422 (massenspektrometrisch), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = - 65,1° (CH<sub>3</sub>OH)), isoliert. Die spektroskopischen Daten (UV: λ<sub>max</sub><sup>H<sub>2</sub>O</sup> = 237 nm (ε = 6930), IR (KBr): 1695 u. 1635 cm<sup>-1</sup>, NMR<sup>++</sup>): Singulett bei 3,82 ppm (-COOCH<sub>3</sub>), Dublett bei 7,55 ppm, (C(3)-H, J = 1,5 Hz), sprechen für das Vorliegen der Gruppierung -O-CH=C-COOCH<sub>3</sub>. Das Dublett bei 5,35 ppm (C(1)-H, J = 4,5 Hz), der positive Nachweis von Glucose (PC und DC) nach Hydrolyse mit 8 %iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie die blaugrüne Färbung mit dem Reagenz nach TRIM und HILL<sup>2)</sup> weisen auf eine Iridoidglucosidstruktur hin. Acetylierung von 1 bei Raumtemperatur liefert ein Heptaacetat (2). Das Aglykon von 1



enthält demnach 3 leicht acetylierbare Hydroxygruppen. Eine dieser Hydroxygruppen ist primär: Das NMR-Spektrum von 1<sup>+++</sup> zeigt ein Signal bei etwa 3,8 ppm (2 H, m, überlagert durch andere Signale), das im Spektrum von 2<sup>+++</sup> um etwa 0,4 ppm nach tieferem Feld verschoben ist. Im Gegensatz zur CH<sub>2</sub>OH-Gruppe in 1 gibt die CH<sub>2</sub>OAc-Gruppe in 2 jedoch ein Dublett (4,18 ppm, J<sub>8,10</sub> = 7,5 Hz); dieses Dublett wird nach Entkopplung des C(8)-H (2,2 ppm) zu einem Singulett. Es ist daher einer CH<sub>2</sub>OAc-Gruppe am C-8 zuzuordnen. Die beiden anderen Hydroxygruppen sind an C-6 und C-7 gebunden: Die Signale für das C(6)-H und das C(7)-H erscheinen im NMR-Spektrum von 1 bei 3,93 ppm und 4,19 ppm

und sind erwartungsgemäß im Spektrum des Acetates (2) um etwa 1,2 ppm nach tieferem Feld verschoben. Ihre Zuordnung wurde durch Doppelresonanz im Spektrum von 1 bewiesen: Das Signal des C(6)-H (3,93 ppm, überlagert durch andere Signale), wird durch Einstrahlen bei 2,96 ppm (C(5)-H) zu einem Dublett ( $J_{6,7}=5$  Hz). Das Signal des C(7)-H(4,19 ppm,  $m$ ) wird durch Einstrahlen bei 2,20 ppm (C(8)-H) ebenfalls zu einem Dublett ( $J_{6,7}=5$  Hz).

1 reagiert glatt mit Aceton/Molybdätophosphorsäure<sup>+</sup>; das Hauptprodukt dieser Reaktion ist ein Monoacetonid, das durch Acetylierung in Verbindung 3 (Fp. 157–158°C) überführt wurde. Wie das Massenspektrum von 3 zeigt, ist die Isopropylidengruppe an das Aglykon gebunden ( $m/e$  325 (4)) und nicht an die Glucose ( $m/e$  331 (5)). Die primäre Hydroxygruppe ist acetyliert, denn das NMR-Signal für die C(10)-H<sub>2</sub>-Gruppe hat nahezu die gleiche chemische Verschiebung (4,23 und 4,31 ppm) wie im Spektrum von 2. Die Bildung dieses Acetonids beweist die cis-Stellung der Hydroxygruppen an C-6 und C-7. Darüberhinaus läßt sich aus dem NMR-Spektrum von 3 auch die relative Konfiguration der C-Atome 5, 9 und 1 ableiten: Das Signal des C(6)-H ist ein Dublett ( $J_{6,7}=5$ Hz), dessen Linien Halbwertsbreiten von 0,7 Hz haben. Diese Halbwertsbreiten ändern sich bei Entkopplung des C(5)-H praktisch nicht. Daraus schließen wir, daß die Kopplungskonstante  $J_{5,6}$  sehr klein ( $< 1$  Hz) ist. Dieser Wert entspricht einem Diederwinkel von etwa 90°. Er kann daher, wie Dreidring-Modelle zeigen, nur bei einer trans-Stellung der H-Atome an C-5 und C-6 auftreten. Darüberhinaus ist er auch nur mit einer cis-Verknüpfung der beiden Ringe vereinbar<sup>3)</sup>. Der kleine Wert für  $J_{1,9}$  (2Hz) spricht für eine äquatoriale Stellung des C(1)-H und für eine trans-Anordnung der H-Atome an C-9 und C-1. Der Glucosylrest in Nyctanthosid ist  $\beta$ -glykosidisch mit dem Aglykon verknüpft. Das ergibt sich aus der Kopplungskonstanten  $J_{1,2}$  (7,5Hz) in NMR-Spektrum von 1. Damit ist die Struktur und die relative Konfiguration von Nyctanthosid bis auf die räumliche Anordnung der Substituenten am C-8 bewiesen.

<sup>+</sup>) Teil der Dissertation: J.-U. Junghanns, FU Berlin, in Vorbereitung. <sup>++)</sup> in D<sub>2</sub>O, DSS als interner Standard. <sup>+++)</sup> in CDCl<sub>3</sub>, TMS als interner Standard. <sup>1)</sup> H. Rimpler u.

H. Pistor: Z.Naturforsch. 29 c, 368 (1974) <sup>2)</sup> A.R. Trimm, R. Hill: Biochem. J. 50, 310 (1952). <sup>3)</sup> P. Eigtved, S.R. Jensen u. B. J. Nielsen: Acta Chem. Scand. 28 B, 85 (1974).