

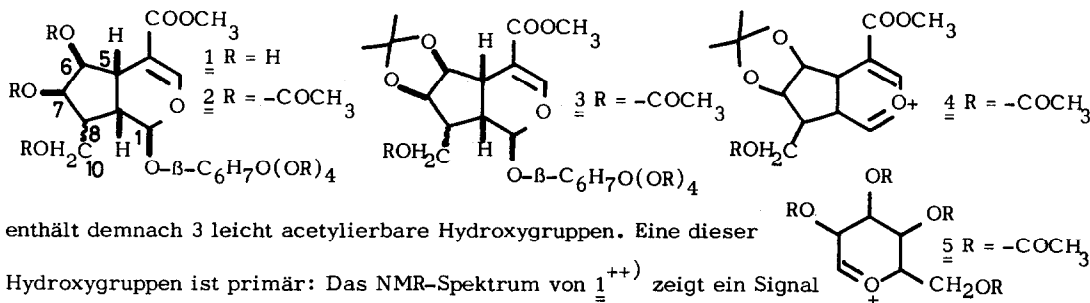
NYCTANTHOSID, EIN NEUES IRIDOID AUS NYCTANTHES ARBOR-TRISTIS L.⁺)

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 Methode¹⁾ ein neues Iridoid, Nyctanthosid (farbloser Lack, C₁₇H₂₆O₁₂, M = 422 (massenspektrometrisch), [α]_D²⁰ = - 65,1° (CH₃OH)), isoliert. Die spektroskopischen Daten (UV: λ_{max}^{H₂O} = 237 nm (ε = 6930), IR (KBr): 1695 u. 1635 cm⁻¹, NMR⁺⁺): Singulett bei 3,82 ppm (-COOCH₃), Dublett bei 7,55 ppm, (C(3)-H, J = 1,5 Hz), sprechen für das Vorliegen der Gruppierung -O-CH=C-COOCH₃. 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 H₂SO₄ sowie die blaugrüne Färbung mit dem Reagenz nach TRIM und HILL²⁾ 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⁺⁺⁺ zeigt ein Signal bei etwa 3,8 ppm (2 H, m, überlagert durch andere Signale), das im Spektrum von 2⁺⁺⁺ um etwa 0,4 ppm nach tieferem Feld verschoben ist. Im Gegensatz zur CH₂OH-Gruppe in 1 gibt die CH₂OAc-Gruppe in 2 jedoch ein Dublett (4,18 ppm, J_{8,10} = 7,5 Hz); dieses Dublett wird nach Entkopplung des C(8)-H (2,2 ppm) zu einem Singulett. Es ist daher einer CH₂OAc-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⁺; 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)-H₂-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 vereinbar³⁾. 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 β -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.

⁺) Teil der Dissertation: J.-U. Junghanns, FU Berlin, in Vorbereitung. ⁺⁺⁾ in D₂O, DSS als interner Standard. ⁺⁺⁺⁾ in CDCl₃, TMS als interner Standard. ¹⁾ H. Rimpler u.

H. Pistor: Z.Naturforsch. 29 c, 368 (1974) ²⁾ A.R. Trimm, R. Hill: Biochem. J. 50, 310

(1952). ³⁾ P. Eigtved, S.R. Jensen u. B. J. Nielsen: Acta Chem. Scand. 28 B, 85 (1974).