

STRUKTUR EINES NEUEN NATURSTOFFES AUS MELIA AZADIRACHTA LINN:  
17-HYDROXYAZADIRADION

Salimuzzaman Siddiqui und Stefan Fuchs  
Postgraduate Institute, Karachi University, Karachi, Pakistan  
Jürgen Lücke und Wolfgang Voelter<sup>+</sup>)  
Chemisches Institut der Universität Tübingen, 7400 Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, FRG

(Received in Germany 19 September 1977; received in UK for publication 22 December 1977)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen <sup>1,2)</sup> über *Melia azadirachta* Linn berichten wir hier über Isolierung und Strukturaufklärung eines neuen Naturstoffs aus dem Fruchtfleisch.

Isolierung: Die vorgereinigte Fraktion <sup>3)</sup> wird auf einer Kieselgel-F<sub>254</sub>-Dickschichtplatte aufgetragen und im Fließmittelsystem CHCl<sub>3</sub>/Benzol/Essigester (50:40:30) chromatographiert. Nach Extrahieren der getrennten Fraktion mit Essigester und Aufnahme in Äther erhält man ein amorphes Pulver. Dieses wird, wie beschrieben, noch zwei- bis dreimal durch Dickschichtchromatographie gereinigt.

Schmelzpunkt und Elementaranalyse: Aus der Elementaranalyse und dem Massenspektrum läßt sich eine elementare Zusammensetzung C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub> ermitteln.

Diskussion des Lichtabsorptions- und IR-Spektrums: Das UV-Spektrum zeigt in methanolischer Lösung eine kräftige Bande bei 233 nm ( $\epsilon = 14900$ ) und schwache Banden zwischen 300 und 350 nm und ist damit identisch mit einer schon früher von uns beschriebenen Substanz <sup>2)</sup>. Das IR-Spektrum ist mit der in Zitat 2 beschriebenen Substanz identisch, allerdings mit einer signifikanten Ausnahme: Eine starke Bande bei 3400 cm<sup>-1</sup> wird durch eine OH-Valenzschwingung hervorgerufen <sup>4)</sup>.

Diskussion des Massenspektrums (MS): Außer dem Molekülpeak bei m/e 466 (100 %) sind die Peaks bei m/e = 451 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), m/e=406 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>COOH) und m/e = 391 (M<sup>+</sup>-(CH<sub>3</sub>+CH<sub>3</sub>COOH)) signifikant.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (60-MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>5)</sup>: Die Signale haben folgende ppm-Lagen (Anzahl der Protonen ist in Klammern angegeben) und werden wie folgt zugeordnet: 7,6 (1):  $\alpha$ -Proton eines Furanrings; 7,4 (1):  $\alpha$ -Proton eines Furanrings; 7,1 [J=10 Hz] (1):  $\beta$ -Proton eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Sechsringketons; 6,4 (1):  $\beta$ -Proton eines Furanrings; 5,85 [J=10 Hz] (1):  $\alpha$ -Proton eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Sechsringketons; 5,75 (1):  $\alpha$ -Proton eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Fünfringketons; 5,30 (1): Proton einer Acetylgruppe benachbart und äquatorial

<sup>+</sup>)Korrespondenz bitte an diesen Autor richten

orientiert; 4,1 (1): OH-Proton; 1,9 (3): CH<sub>3</sub>-Protonen; 2,3-1,8 (8): 3 CH<sub>2</sub>- und 2 CH-Protonen; 1,35 (3): CH<sub>3</sub>-Protonen; 1,20 (3): CH<sub>3</sub>-Protonen; 1,10 (6): 2 CH<sub>3</sub>-Gruppen; 0,90 (3): CH<sub>3</sub>-Protonen.

<sup>13</sup>C-Resonanz und Struktur <sup>6,7)</sup>: Das in CDCl<sub>3</sub> aufgenommene <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Naturstoffs zeigt von tiefem nach hohem Feld 28 Resonanzen. Durch "Off-Resonance"-Spektroskopie wird die Multiplizität (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett) bestimmt. Durch <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Vergleich mit den in den Zitaten 1 und 2 untersuchten Strukturen und auf Grund der Ergebnisse der Protonen-"Off-Resonance"-Spektroskopie wird folgende Zuordnung (vgl. Abbildung) getroffen: 204,3 (C-16, s); 203,2 (C-3, s); 191,6 (C-14, s); 169,8 (C-27, s); 157,3 (C-1, d); 142,8 (C-22, d); 141,6 (C-21, d); 129,0 (C-20, s); 126,0 (C-2, d); 120,5 (C-15, d); 109,8 (C-23, d); 80,0 (C-17, s); 74,3 (C-7, d); 50,5 (C-8, s); 46,2 (C-9, d); 44,4 (C-13, s); 44,1 (C-4, s); 40,8 (C-10, s); 40,3 (C-5, d); 38,9 (C-12, t); 27,1 (C-6, t); 25,2 (C-25, q); 23,5 (C-18, q); 22,5 (C-26, q); 21,3 (C-19, q); 21,2 (C-28, q); 19,1 (C-24, q); 16,0 (C-11, t).

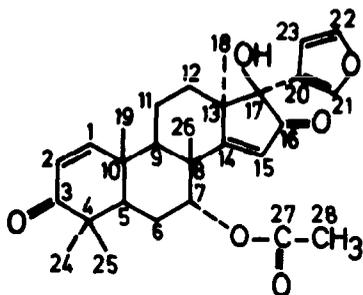


Abbildung: Struktur des neuen Naturstoffes aus *Melia azadirachta* Linn: 17-Hydroxyazadiradion.

Circulardichroismus <sup>8)</sup>: Die Cottoneffekte liegen bei folgenden Wellenlängen und werden wie folgt interpretiert: 255 nm: [θ] + 4,3 · 10<sup>-3</sup> (K-Bande α,β-ungesättigter Ketone), 268 nm: [θ] - 0,3 · 10<sup>-3</sup> (R-Bande eines α,β-ungesättigten Sechsringketons), 348 nm: [θ] - 1,0 · 10<sup>-3</sup> (R-Bande eines α,β-ungesättigten Fünfringketons).

Auf Grund dieser Untersuchung wird dem neuen, aus *Melia azadirachta* Linn isolierten Naturstoff, die in der Abbildung angegebene Struktur gegeben. Es handelt sich um 17-Hydroxyazadiradion.

Danksagung: Wir danken der GTZ für die finanzielle Unterstützung beim Aufbau des Postgraduate Institutes in Karachi.

Literatur:

- 1) S.Siddiqui, T.N.Waheed, J.Lücke u.W.Voelter, Chem.Ztg. 99, 504 (1975)
- 2) S.Siddiqui, T.N.Waheed, J.Lücke u.W.Voelter, Z.Naturforsch. 30b, 961 (1975)
- 3) J.Lücke, Dissertation, Tübingen, 1976
- 4) W.Neupert u.H.Röpke, Steroid Spektrenatlas. Springer-Verlag, Berlin 1964
- 5) N.S.Bhacca u.H.Williams, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Holden-Day, San Francisco 1966
- 6) E.Breitmaier u.W.Voelter, <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim 1974
- 7) D.A.H.Taylor, J.Chem.Soc.Perkin Trans. 1974, 437
- 8) W.Klyne, Tetrahedron 12, 29 (1961)