

ZUR KENNTNIS DER BITTERSTOFFE AUS CNEORACEEN, IX¹⁾

B.Epe und A.Mondon*

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40-60

Wir berichten über einen neuen Inhaltsstoff aus den Blättern von *Cneorum tricocon* L. mit der Bezeichnung Tricoccin $\underline{\underline{S}}_{13}^{2)}$, dem Schmp. 238°C (aus Methanol), $[\alpha]_D^{20}$ -24.6° (Aceton) und der Summenformel $C_{26}H_{36}O_5^3)$. Die Strukturaufklärung mit Hilfe der Spektren führt zur Formulierung $\underline{\underline{1}}$ nach folgender Zuordnung: UV (CH₃OH) λ_{max} 206 nm (lgε 4.25); IR (KBr) 3510 (OH), 1780 (γ-Lacton), 1690 cm⁻¹ (7-Ringlacton, konj.). Das ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm) mit 5 Singulets für Methylgruppen zwischen 1.0 und 1.43 ist für Tetranortriterpene charakteristisch; weiter zeigt es Signale für jeweils 1 H bei 6.42 (d, J=10 Hz, 1-H), 5.81 (d, J=10 Hz, 2-H), 5.48 (t, J=2.5 Hz, 15-H), 4.42 (dd, J₁=9, J₂=8 Hz, 21-H_a), 3.90 (t, J=9 Hz, 21-H_b), und 3.90 (t, J=3 Hz, 7-H). Das ¹³C-NMR (CDCl₃) hat typische Signale für den Ring A von $\underline{\underline{1}}$ mit 187.5 (s, C-3), 155.4 (d, C-1), 119.5 (d, C-2) und 85.1 (s, C-4), ferner Signale für den ungesättigten Fünfring bei 160.1 (s, C-14) und 119.9 (d, C-15), den γ-Lactonring bei 176.4 (s, C-23) und 72.3 (t, C-21) und schließlich für C-7 bei 71.4 d.

Das Massenspektrum mit M⁺ 428 (2.5%) besitzt Fragmente geringer Intensität bei m/e 413 (M-CH₃), 410 (M-H₂O), 395 (m/e 413-CO) und 370 (M-Aceton); nach Abspaltung von Aceton und dem Neutralteil $\underline{\underline{3}}$ entsteht der Basispeak m/e 138 (C₈H₁₀O₂³⁾) und durch Ausstoß von OH-Radikal das Ion m/e 121 (77%) entsprechend den Formeln $\underline{\underline{4}}$ und $\underline{\underline{5}}$.

Mit Acetanhydrid/Pyridin erhält man das $\underline{\underline{S}}_{13}$ -Monoacetat $\underline{\underline{2}}$ vom Schmp. 246°C (aus Methanol) mit M⁺ 470 (15%); ¹H-NMR (CDCl₃): 5.22 (t, J=3 Hz, 7-H) und 2.01 ppm (s, 3H für OCOCH₃) und IR (KBr): 1720 (CO Ester) und 1250 cm⁻¹ (Acetat).

Die in $\underline{\underline{1}}$ angegebene Konfiguration für $\underline{\underline{S}}_{13}$ stützt sich auf die NMR-Spektren und die biogenetische Herkunft. Durch die ungewöhnliche Abwandlung des übli-

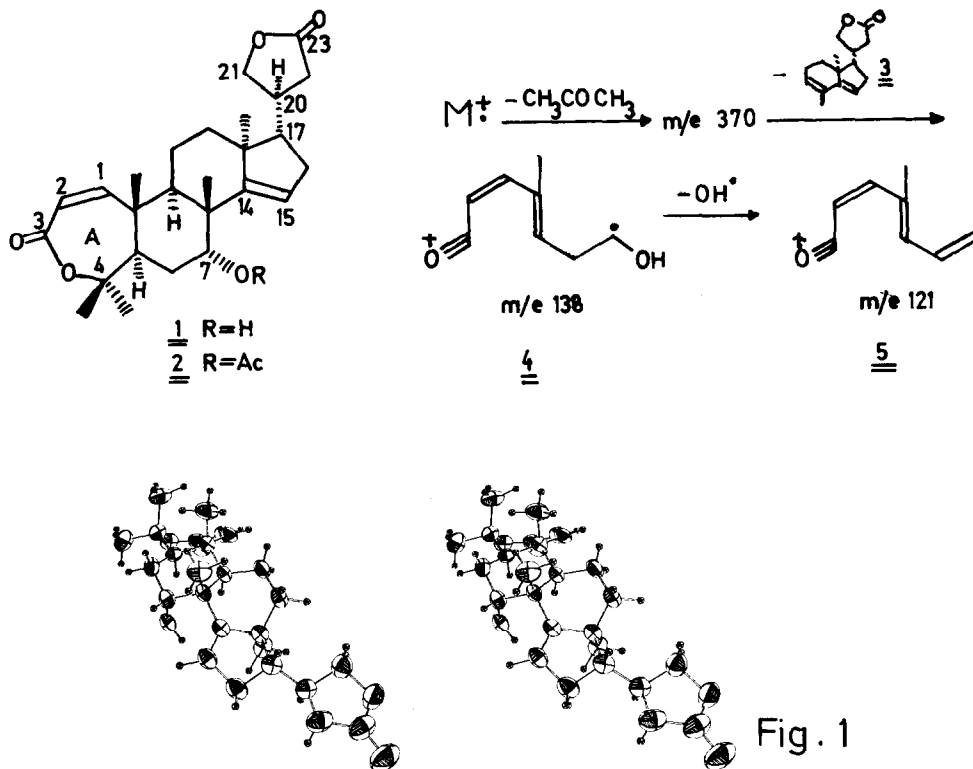


Fig. 1

chen B-substituierten Furanringes an C-17 in einen gesättigten γ -Lactonring tritt ein neues sterisches Problem für die Zuordnung an C-20 auf.

Es wurde mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse gelöst (vgl. Ortep-Plot Fig.1) und für Tricoocin S₁₃ die in 1 angegebene Konstitution und Konfiguration bestätigt. Die für C-20 ermittelte (S)-Konfiguration könnte auf Tirucallol(20 α -H) als biogenetische Vorstufe für die Nortriterpenoide der Cneoraceen hinweisen; Bemühungen zur Isolierung der Verbindung waren bisher ohne Erfolg.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

Literatur

- 1) VIII. Mittel.: A.Mondon, D.Trautmann, B.Epe, U.Oelbermann und Ch.Wolff, Tetrahedron Letters 1978 (im Druck).
- 2) Die Verbindung wurde von Frau Oelbermann isoliert.
- 3) Summenformel durch Hochauflösung bestimmt.

(Received in Germany 1 August 1978; received in UK for publication 17 August 1978)