

Tectograndinol, ein neues Diterpen aus *Tectona grandis* L. fil.

Tectograndinol, a New Diterpene from *Tectona grandis* L. fil.

Horst Rimpler und Ilona Christiansen¹

Institut für Pharmakognosie und Phytochemie, Freie Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **32 c**, 724–730 [1977]; eingegangen am 3. Juni 1977)

Tectona, Verbenaceae, Diterpene, Tectograndinol

Tectograndinol (**1**), a new diterpene has been isolated from leaves of *Tectona grandis*. Its structure and configuration is elucidated by spectroscopic methods and some chemical reactions.

Tectona grandis L. fil. wird allgemein zur Unterfamilie Viticoideae der Verbenaceae gerechnet^{2–4}. Viele Arten dieser Unterfamilie akkumulieren Iridoide, z. B. alle bisher untersuchten Arten der Gattungen *Vitex*^{5–8}, *Holmskioldia*⁹, *Caryopteris*^{10, 11} und einige Arten der Gattungen *Clerodendrum*¹¹ und *Premna*⁹. Auch Diterpene kommen bei den Viticoideae häufiger vor; bis jetzt wurden sie in *Vitex*¹², *Clerodendrum*^{13–17}, *Caryopteris*^{18, 19} und *Callicarpa*^{20–24} Arten nachgewiesen. Beide Stoffgruppen könnten für eine chemosystematische Bearbeitung dieses Verwandtschaftskreises geeignet sein. Wir versuchten daher, aus den Laubblättern von *Tectona grandis* L. fil. Vertreter dieser beiden Stoffgruppen zu isolieren und gegebenenfalls zu identifizieren.

Das Holz von *T. grandis* wurde wegen seiner Bedeutung als Nutzholz eingehend untersucht^{25, 26}, über die Inhaltsstoffe der Laubblätter ist dagegen nur wenig bekannt; bisher wurden lediglich einige Chinone nachgewiesen²⁶.

Ergebnisse

Typische Iridoidglykoside konnten trotz sorgfältiger präparativer Aufbearbeitung des hydrophilen Extraktanteils nicht nachgewiesen werden. Es wurde neben einer glucose- und fruktosehaltigen Zuckerkomponente lediglich *meso*-Inositol isoliert.

Bei der Aufarbeitung des lipophilen Extraktanteils isolierten wir eine Alkanfraktion, Lupenon, Lupeol, ein Gemisch von β -Sitosterin, Stigmasterin und Campesterin sowie ein neues Diterpen (**1**), das wir als Tectograndinol bezeichnen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Rimpler, Institut für Pharmazeutische Biologie, Universität Freiburg, Schänzlestraße 1, D-7800 Freiburg.

Aus dem Massenspektrum und der Elementaranalyse ergibt sich für **1** die Summenformel $C_{20}H_{34}O_3$. Das entspricht vier Doppelbindungsäquivalenten. Das IR-Spektrum zeigt keine Banden im Carbonyl-Absorptionsbereich; die drei Sauerstoffatome sollten daher als Hydroxygruppen oder Äthergruppen vorliegen. Äthergruppen konnten durch die Umsetzung von **1** mit Trifluoressigsäure-anhydrid/Pyridin, bei der ein Tris-trifluoracetat (**3**) entsteht, ausgeschlossen werden. Da sich auch mit Acetanhydrid/Pyridin unter milden Bedingungen (1 Stunde, Raumtemperatur) ein Triacetat (**2**) bildet, ist wahrscheinlich keine der drei Hydroxygruppen tertiar. Im NMR-Spektrum von **1** treten bei $\delta = 4,93$ und $4,77$ ppm zwei breite Singulette auf, die auf Protonen an einer exocyclischen Doppelbindung hinweisen, und bei $\delta = 5,9$ ppm ein triplättähnliches Multiplett, das einem Proton an einer trisubstituierten Doppelbindung zugeordnet werden kann. Bestätigt werden diese Annahmen durch die Absorptionsbanden bei 887 cm^{-1} , 1655 cm^{-1} und 3095 cm^{-1} für die exocyclische bzw. bei 862 cm^{-1} , 1672 cm^{-1} und 3010 cm^{-1} für die trisubstituierte Doppelbindung. Damit sind zwei der vier Doppelbindungsäquivalente zugeordnet. **1** müßte demnach zwei carbocyclische Ringe enthalten. Bei Annahme einer Diterpen-Struktur, die durch Summenformel und NMR-Spektrum nahegelegt wird, müßte **1** ein Labdan- (**9**), Friedolabdan- (**10, 11**) oder Clerodan- (**12**) Grundgerüst besitzen. Da **1** nach den NMR-Daten (s. Tab.) drei tertiäre Methylgruppen enthält, können die Strukturen **11** und **12** ausgeschlossen werden. Eine Entscheidung zwischen **9** und **10** ist aufgrund des MS von **1** möglich (s. Abb. 1). Die Bildung der Ionen m/e 153 und 135 setzt eine 8(17)-Doppelbindung und eine Methylgruppe am C-10 voraus²⁷. Diese

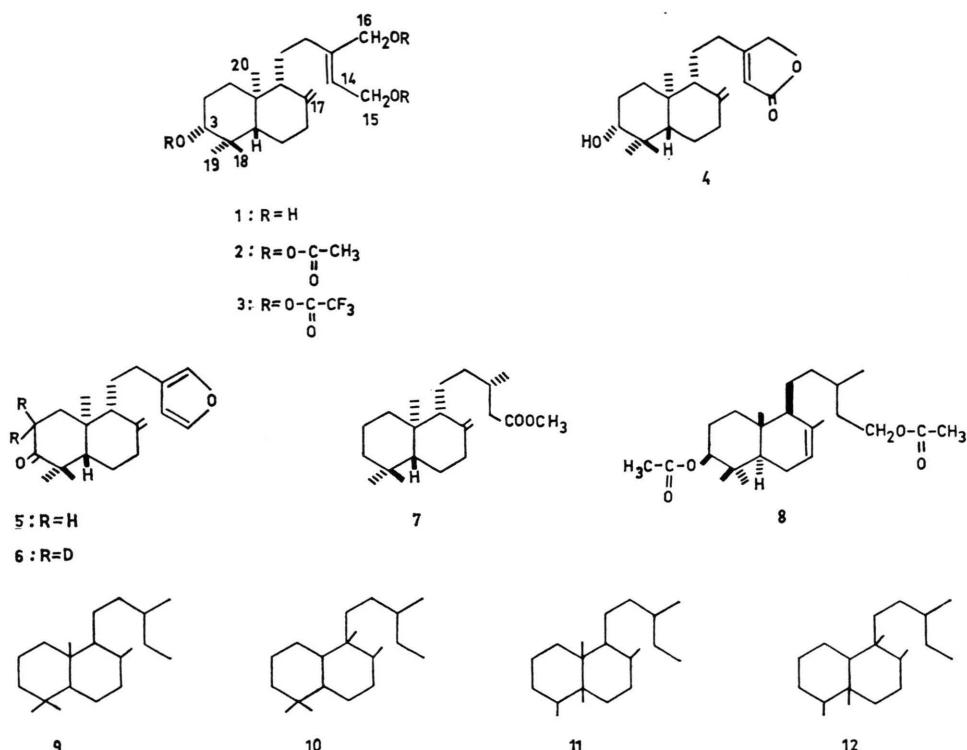


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



Tab. I. ¹H-NMR-Signale von **1**, **2**, **7** und **8** (δ -Werte, TMS als interner Standard).

	7 ³²	1	2	8 ³¹
C(18)-H ₃	0,88 ^a	1,00 ^a	1,14 ^b	0,87 ^b
C(19)-H ₃	0,81 ^a	0,78 ^a	0,96 ^b	0,87 ^b
C(20)-H ₃	0,69 ^a	0,70 ^a	0,73 ^b	0,67 ^b

^a in CDCl₃ ^b in Pyridin-d₅ ^c in Benzol-d₆.

Daten sind nur mit einem 8(17)-Labden-Grundgerüst vereinbar. Darüber hinaus zeigen die Massenzahlen dieser Fragmente, daß eine der drei Hydroxygruppen im Ring A lokalisiert ist.

Die Stellung der restlichen Hydroxygruppen und der zweiten Doppelbindung ergibt sich aus dem NMR-Spektrum von **1**: Die Signale bei 4,52 (2 H, s) und 4,58 ppm (2 H, d; 6 Hz) lassen sich zwei allylischen CH₂OH-Gruppen zuordnen. Strahlt man bei 4,58 ppm eine zweite Resonanzfrequenz ein, so wird das Signal des olefinischen Protons bei 5,90 ppm (*t*, *J* = 6 Hz) zum Singulett vereinfacht. Daraus ergibt sich die in **1** angegebene Struktur der Seitenkette, die auch durch ein charakteristisches Fragment der MZ 220 im Massenspektrum von **1** ge-

stützt wird (s. Abb. 1). Die Z-Konfiguration leiten wir aus den Ergebnissen der Oxydationsversuche mit MnO₂ und CrO₃ ab: Bei der Oxydation von **1** mit MnO₂ werden nur die allylischen primären Hydroxygruppen oxydiert. Als Hauptprodukt entsteht eine Verbindung (**4**), deren NMR-Spektrum [δ = 5,85 ppm (1 H), δ = 4,71 ppm (2 H)] und Massenspektrum (s. Abb. 2) zeigen, daß sie einen β -substituierten Butenolidring enthält²⁸. Bei der Jones-Oxydation wird auch die sekundäre Hydroxygruppe in Ring A oxydiert (IR: $\nu_{C=O} = 1710\text{ cm}^{-1}$). Aus den beiden primären Hydroxygruppen entsteht bei dieser Reaktion ebenfalls ein Heterozyklus: Als Hauptprodukt isolierten wir das Furanderivat **5**. Der Furanring läßt sich durch den Ehrlich-Test sowie durch charakteristische Peaks im IR-Spektrum (3080, 1503, 872 cm^{-1}), NMR-Spektrum²⁹ [7,38 ppm, s(br) 7,22 ppm, s(br) 6,28 ppm] und Massenspektrum³⁰ (s. Abb. 2) nachweisen.

Behandelt man **5** mit D₂O/CD₃OD in Gegenwart von NaOD, so werden 2 Wasserstoffatome gegen Deuterium ausgetauscht, und man erhält Verbindung **6**, die massenspektrometrisch charakterisiert wurde. Dieses Ergebnis zeigt, daß für die sekundäre Hydroxygruppe im A-Ring von **1** nur die Stel-

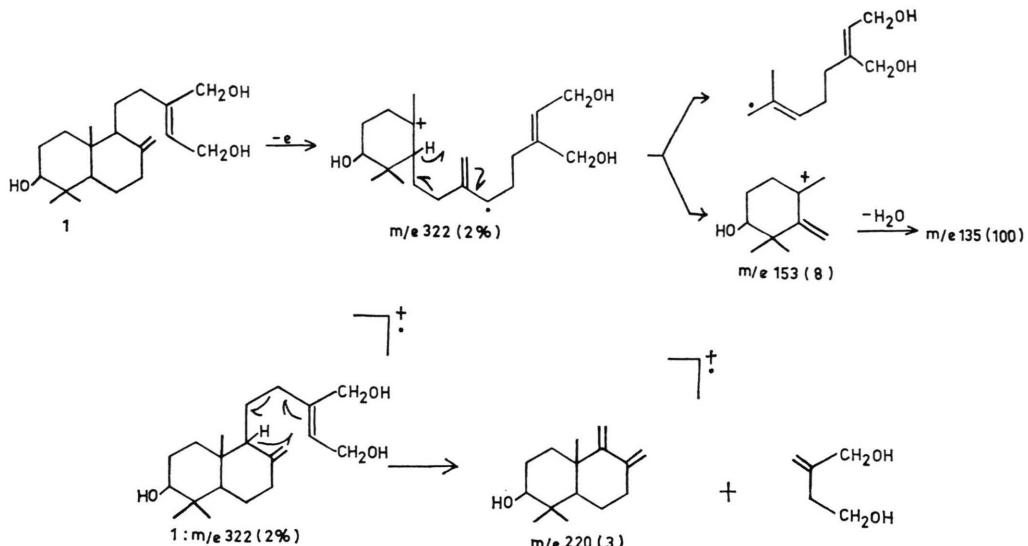


Abb. 1. Massenspektrum von Tectograndinol (1): Wichtige Fragmentierungen.

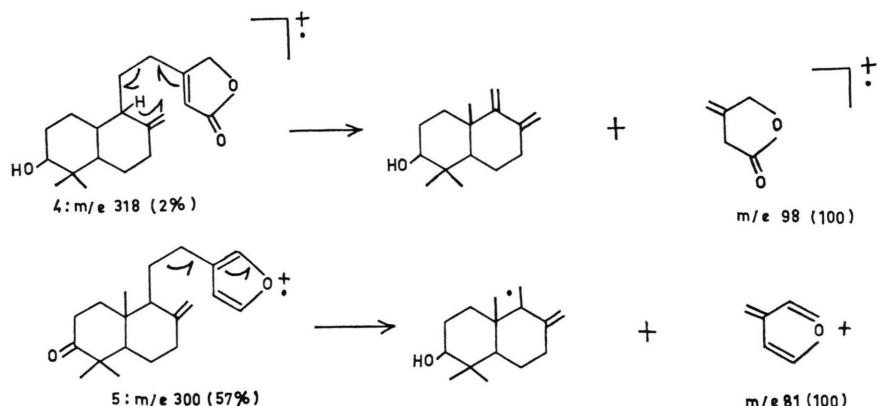


Abb. 2. Massenspektren der Oxydationsprodukte 4 und 5 des Tectograndinol: Charakteristische Fragmentierungen.

lungen 1 und 3 in Frage kommen. Für eine äquatoriale 3-Hydroxygruppe sprechen folgende Beobachtungen: 1. Die relativ gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen der Methyldsignale von **2** und dem 3 β -Hydroxy-labdan-Derivat **8**³¹ sowie die nahezu gleiche Lage des C(20)-H₃-Signals in **1** und **7**³². 2. Der Lösungsmitteleinfluß auf die chemische Verschiebung der Methyldsignale in **1**: Beim Übergang von Chloroform zu Pyridin werden die C(18)H₃- und die C(19)H₃-Gruppe deutlich entschirmt, während die C(20)H₃-Gruppe nahezu unbeeinflußt bleibt (s. Tab. I). Die äquatoriale Stellung der Hydroxygruppe wird darüber hinaus durch die Halbwertsbreite des C(3)-H-Signals

(3,40 ppm, $W_{1/2} = 18$ Hz) im NMR-Spektrum von **1** bewiesen. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wurde **1** nach der Methode von Horeau^{33, 34, 35} mit (\pm)- α -Phenylbuttersäureanhydrid umgesetzt. Die nach Hydrolyse des überschüssigen Anhydrids gewonnene α -Phenylbuttersäure war rechtsdrehend. Da man den Einfluß der beiden primären Hydroxygruppen sehr wahrscheinlich vernachlässigen kann³⁶, ist die Racematspaltung zumindest überwiegend auf die sekundäre 3-Hydroxygruppe zurückzuführen. **1** besitzt demnach 3 R-Konfiguration und gehört daher der ent-Labdanreihe an. Daraus folgt, daß Tectograndinol ent-8(17),13 Z-Labdadien-3 β ,15,16-triol (**1**) ist.

Diskussion

Tectona grandis wird allgemein²⁻⁴ wegen seiner nahezu radiären Blüten und der vier gleichlangen Staubblätter als relativ ursprünglich angesehen und an den Anfang der Viticoideae – in die Nähe von *Callicarpa* und *Vitex* – gestellt. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen stehen mit dieser Einordnung im Einklang: 1. Das aus *Tectona* isolierte Tectograndinol ist ein relativ einfach gebautes Labdanderivat. Auch die aus *Callicarpa*-²⁰⁻²⁴ und *Vitex*-¹² Arten isolierten Diterpene sind noch relativ einfach gebaut, während z. B. die in *Clerodendrum*-¹³⁻¹⁷ und *Caryopteris*-^{18, 19} Arten nachgewiesene Diterpene sehr viel kompliziertere Strukturen besitzen. 2. *T. grandis* akkumuliert keine Iridoidglykoside. Auch in *Callicarpa*-Arten konnten bisher keine Iridoidglykoside nachgewiesen werden¹¹, während diese Verbindungen bei allen anderen untersuchten Gattungen zumindest in einem Teil der Arten vorkommen. Die gleiche Beobachtung, daß gerade die ursprünglicheren Gattungen einer iridoidführenden Familie typische Iridoidglykoside nicht in „normaler“ Konzentration, sondern allenfalls in Spuren akkumulieren, wurde auch bei den Scrophulariaceae gemacht⁴².

Material und Methoden

Das untersuchte Pflanzenmaterial, die Laubblätter von *T. grandis*, wurde in der Nähe von Calcutta gesammelt. Ein Herbarexemplar befindet sich im Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität Freiburg.

Die physikalisch-chemischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt: Kofler Heiztischmikroskop; optische Drehungen: Perkin-Elmer Polarimeter 141; NMR-Spektren: Varian XL-100 oder Varian A-60 mit Tetramethylsilan als internem Standard; Massenspektren: VARIAN MAT CH 7 bei einer Ionenquellentemperatur von 150 °C (für 1 und 6), 120 °C (für 2, 4 und 5) oder 35 °C (für 3) und einer Elektronenenergie von 70 eV; alle wichtigen Peaks wurden hochauflösen mit einem VARIAN MAT CH 5-DF, Auflösung 10 000 (10% rel. Tal), Spectroscopy MS 100. Die Elementaranalyse wurde im Mikroanalytischen Laboratorium Ilse Beetz, Kronach durchgeführt. Für die analytische DC wurden DC-Alufolien Kieselgel F 254 (Merck) eingesetzt. Zur Detektion wurde Vanillin (1% in konz. Schwefelsäure) bei 100 °C benutzt. Als Laufmittel dienten 1. Methylenechlorid/Methanol/Wasser 90 : 10 : 1, 2. Toluol/Chloroform 6 : 4.

Isolierung

2,5 kg des getrockneten und gemahlenen Pflanzenmaterials wurden mit 5 l reinem Äthanol und danach zweimal mit 3,75 l eines Äthanol/Wasser-Gemisches (8 : 2) je 30 min lang unter Rückfluß gekocht. Die vereinigten Extrakte wurden auf etwa 750 ml im Vakuum eingeengt, anschließend mit 500 g Celite 545 verrieben und im Vakuum über Kieselgel vollständig getrocknet. Der an Celite gebundene Rohextrakt (1045 g) wurde an Celite-Säulen aufgetrennt. Durch Elution mit Hexan/Methylenechlorid 1 : 1 erhielten wir eine lipophile Fraktion. Anschließende Elution mit Methylenchlorid/Methanol 1 : 1 ergab eine hydrophile Fraktion. Der nach dem Einengen des lipophilen Eluates verbleibende Rückstand wurde in wenig Methanol gelöst, an Celite gebunden und nach der Trocknung im Vakuum an Kieselgelsäulen chromatographiert. Durch Gradientenelution mit Methylenchlorid/Methanol/Wasser (Anfangskonzentration 97 : 3 : 0,3, Endkonzentration 85 : 15 : 1,5) konnte der lipophile Extraktanteil in 5 Fraktionen aufgetrennt werden. Aus den ersten vier Fraktionen wurden Alkan-gemische, Triterpene (Lupeol und Lupeon) und Phytosterine (β -Sitosterin, Stigmasterin und Campesterin) isoliert und durch Vergleich (GC, IR, NMR, MS) mit authentischen Proben identifiziert. Die hydrophilste Fraktion 5 war nach Chromatographie an Aluminiumoxid im System Methylenchlorid/Methanol/Wasser 95 : 5 : 0,5 dc-einheitlich und lieferte nach Kristallisation und mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser 310 mg (0,1%) Tectograndinol (**1**) als farblose Quadrate. Der hydrophile Extraktanteil wurde an Aluminiumoxid-Säulen vorgereinigt. Durch Adsorptionschromatographie an XAD 2 konnte eine Zuckerfraktion abgetrennt und meso-Inositol isoliert werden. Die Zuckerkontraktion wurde dc und pc als Gemisch von Glucose und Fructose identifiziert. Das meso-Inositol war identisch mit einer authentischen Probe (IR, PC).

Eigenschaften von Tectograndiol (**1**):

Schmelzpunkt: 169–171 °C; UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 202 \text{ nm}$ ($\epsilon = 14\,000$); optische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -32^\circ$ ($c = 0,2$; CHCl_3); IR (KBr): 3330, 1672, 1655, 1390, 1370, 1050, 1010, 887, 862 cm^{-1} ; NMR (Pyridin-d₅): $\delta = 5,90$ [t(br, $J = 6 \text{ Hz}$, 1 H)]; 5,70 [s(br), OH verschwindet nach D_2O -Austausch]; 4,93 [s(br), 1 H]; 4,77 [s(br), 1 H]; 4,58 [d($J = 6 \text{ Hz}$, 2 H)]; 4,52 (s, 2 H); 3,4 [m($W_{1/2} = 18 \text{ Hz}$), 1 H]; 2,8–1,95 (4 H); 1,9–1,2 (10 H); 1,14 (s, 3 H); 0,96 (s, 3 H); 0,73 (s, 3 H) ppm; MS: m/e (% Basispeak) = 322 (1,6; M^+); 307 (4,0); 304 (17,0); 291 (6,9); 289 (25,0); 286 (12,3); 273 (26,8); 271 (25,4); 255 (13,0); 253 (7,3); 245 (4,7); 243 (4,4); 227 (5,8); 221 (3,0); 220

(7,0); 208 (4,0); 207 (9,1); 203 (11,6); 202 (5,0); 193 (3,0); 190 (11,2); 189 (8,7); 187 (11,6); 175 (17,4); 173 (9,8); 161 (13,8); 159 (15,2); 153 (8,0); 152 (13,8); 139 (13,8); 136 (18,5); 135 (100); 134 (17,4); 133 (29,7); 123 (18,5); 121 (30,4); 120 (14,9); 119 (30,4); 109 (27,5); 107 (48,6); 105 (27,9); 95 (27,7); 93 (39,1); 91 (22,1); 81 (36,2); 79 (23,9); 69 (21,4); 67 (20,3); 55 (24,3); 43 (14,5); 41 (14,1); Hochauflösung: m/e 304,2416 (ber. für $C_{20}H_{32}O_2$: 304,2394);
 $C_{20}H_{34}O_3$ (322,25) Ber.: C 74,49 H 10,63
Gef.: C 74,26 H 10,86

Acetylierung von 1

100 mg **1** wurden in 0,5 ml Pyridin gelöst und mit 1 ml Acetanhydrid versetzt. Nach einstündiger Reaktion bei Raumtemperatur wurden 3 ml Methanol hinzugefügt und wiederum 20 min stehengelassen. Anschließend wurde im Vakuum eingeengt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule im System Toluol/Aceton 85 : 15 chromatographiert. Dabei erhielten wir neben einem Diacetat 38 mg des Triacetats **2** als farblose amorphe Substanz:

NMR (Pyridin-d₅): $\delta = 5,73$ [t(br,; $J = 6$ Hz), 1 H]; 4,86 (s, 2 H); 4,88 [d($J = 6$ Hz), 2 H]; 2,05 (s, 3 H); 2,03 (s, 3 H); 2,0 (s, 3 H); 0,87 (s, 6 H); 0,67 (s, 3 H) ppm; MS: m/e (% Basispeak) = 389 (3,6); 388 (8,2; M⁺ - 60); 373 (4,6); 360 (1,8); 348 (3,6); 346 (2,7); 345 (3,6); 329 (8,2); 328 (24,6); 316 (7,3); 315 (27,3); 314 (3,6); 313 (10,9); 300 (2,7); 285 (4,6); 269 (6,4); 268 (11,8); 255 (11,8); 253 (14,6); 240 (2,7); 227 (6,4); 225 (6,4); 203 (10,9); 189 (7,3); 187 (10,9); 175 (12,7); 173 (10,9); 161 (9,1); 159 (12,7); 147 (16,4); 135 (70,0); 134 (27,3); 133 (31,8); 121 (22,7); 119 (27,3); 109 (20,9); 107 (36,4); 105 (23,6); 95 (23,6); 93 (37,3); 91 (21,8); 81 (30,9); 79 (22,7); 69 (23,6); 67 (17,3); 55 (21,8); 43 (100).

Umsetzung von 1 mit Trifluoracetanhydrid ³⁷:

2 mg von **1** wurden in wenig Pyridin gelöst, mit 0,05 ml Trifluoressigsäureanhydrid versetzt und 1 h lang bei 40 °C unter Luftabschluß erwärmt. Danach wurde der Reagenzüberschuß mit dem Lösungsmittel unter Erwärmen im Stickstoffstrom abgedampft. Aus dem Rückstand (**3**) wurde eine Probe direkt im MS ionisiert.

MS: m/e (% Basispeak) = 610 (1,3; M⁺); 595 (2,5); 497 (3,7); 496 (5,0); 481 (5,0); 453 (2,5); 383 (2,5); 382 (3,7); 369 (2,5); 367 (2,5); 317 (5,0); 316 (7,5); 303 (3,7); 255 (2,5); 253 (1,3); 203 (21,2); 189 (6,2); 187 (7,5); 175 (7,5); 161 (11,2); 147 (15,0); 135 (49,9); 133 (17,5); 119 (22,4); 109 (22,4); 107

(28,7); 105 (20,0); 95 (25,0); 93 (27,4); 91 (20,0); 83 (21,2); 81 (56,1); 79 (20,0); 71 (23,7); 69 (39,9); 59 (33,7); 57 (34,9); 55 (33,7); 43 (100); 41 (28,7).

Oxidation von 1 mit Jones Reagenz ^{38, 39}

100 mg von **1** wurden mit 9 ml Aceton, das zuvor durch Destillation über KMnO₄ gereinigt war, unter Erwärmen gelöst. Anschließend wurde aus einer Mikrobürette so lange tropfenweise Jones Reagenz zugegeben (0,48 ml), bis der zunächst gelbgrüne Niederschlag eine beständige orangebraune Farbe angenommen hatte. Nach einstündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch in 30 ml Wasser gegeben und die Oxydationsprodukte mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherphasen wurden gewaschen und getrocknet. Nach dem Einengen im Vakuum wurde der Rückstand auf einer Kieselgelsäule mit Chloroform chromatographiert. Als Hauptprodukt erhielten wir 32 mg dc einheitlichen farblosen Lack (**4**).

UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ = 201 nm ($\epsilon = 7250$), Schulter bei 220 nm; IR (KBr): $\nu = 3080, 1710, 1503, 1385, 1365, 1027, 892, 872, 780 \text{ cm}^{-1}$; NMR (CDCl₃): $\delta = 7,38$ [s(br), 1 H]; 7,22 [s(br), 1 H]; 6,28 [s(br), 1 H]; 4,99 [s(br), 1 H]; 4,69 [s(br), 1 H]; 2,8 – 1,9 (6 H); 1,9 – 1,2 (8 H); 1,1 (s, 3 H); 1,03 (s, 3 H); 0,88 (s, 3 H) ppm; MS: m/e (% Basispeak) = 300 (57,1; M⁺); 286 (3,2); 285 (7,9); 282 (3,2); 272 (1,6); 271 (3,2); 267 (3,2); 257 (4,8); 243 (3,2); 239 (3,2); 229 (3,2); 219 (7,9); 215 (4,8); 206 (4,8); 205 (4,8); 203 (4,8); 201 (6,4); 191 (7,9); 177 (6,4); 175 (7,9); 173 (6,4); 163 (14,3); 149 (30,2); 148 (22,2); 147 (19,1); 135 (20,6); 133 (27,0); 123 (38,1); 121 (25,4); 109 (25,4); 107 (38,1); 105 (25,4); 95 (31,8); 94 (63,5); 93 (31,8); 91 (34,9); 82 (92,1); 81 (100); 79 (33,3); 69 (27,0); 67 (34,9); 55 (38,1); 53 (33,3); 41 (44,4); Molekülion: $m/e = 300,2046$ (ber. für $C_{20}H_{28}O_2$: 300,2082).

Deuterierung von 4 ⁴⁰

10 mg **4** wurde in wenig CD₃OD und D₂ gelöst. Anschließend wurden einige Tropfen Deuteronatronlauge zugesetzt und umgeschüttelt. Nach vorsichtigem Abdampfen des Alkohols im Vakuum konnte die deuterierte Verbindung (**5**) mit Aceton extrahiert werden und ergab nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen farblosen Lack.

MS: m/e (% Basispeak) = 302 (59,1; M⁺); 301 (7,6); 287 (9,1); 284 (3,0); 274 (1,5); 273 (3,0); 269 (3,0); 259 (4,6); 245 (3,0); 243 (3,0); 241 (3,0); 231 (3,0); 221 (9,1); 215

(6,1); 207 (7,6); 205 (7,6); 203 (7,6); 193
 (12,1); 191 (6,1); 179 (6,1); 177 (7,6); 175
 (9,1); 173 (7,6); 165 (13,6); 163 (10,6); 162
 (10,6); 161 (12,1); 149 (25,8); 148 (24,2); 147
 (21,2); 135 (18,2); 133 (25,8); 125 (37,9; 121
 (24,8); 109 (28,8); 107 (34,9); 105 (22,7); 95
 (40,9); 94 (66,7); 93 (28,8); 91 (30,3); 83
 (34,9); 82 (95,5); 81 (100); 79 (28,8); 69
 (42,4); 67 (31,8); 57 (34,9); 55 (40,9); 53
 (33,3); 43 (36,6); 41 (51,5).

Oxidation von **1** mit Mangan(IV)-oxid^{38, 41}

20 mg von **1** wurden in 2 ml Essigester gelöst, mit 20 mg aktivem MnO₂ (Merck) versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die festen Bestandteile abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingeengt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule im System CH₂Cl₂/CH₃OH/H₂O 95 : 5 : 0,5 chromatographiert. Als Hauptprodukt erhielten wir 7 mg dc einheitlichen farblosen Lack (**6**).

NMR (CDCl₃): δ = 5,85 (m, 1 H); 4,90 [s(br), 1 H]; 4,71 (m, 2 H); 4,48 [s(br), 1 H]; 3,25 (m, 1 H); 2,8 – 1,9 (4 H); 1,9 – 1,2 (1 OH); 0,98 (s, 3 H); 0,76 (s, 3 H); 0,69 (s, 3 H) ppm; MS: m/e (% Basispeak) = 318 (1,9; M⁺); 303 (1,9); 300 (9,6); 285 (10,6); 272 (1,9); 257 (7,7); 246 (4,8); 244 (3,9); 221 (3,9); 207 (1,9); 203 (15,4); 175 (8,7); 161 (4,8); 159 (4,8); 153 (6,7); 147 (9,6); 139 (11,5); 136 (11,5); 135 (60,6); 134 (14,4); 133 (16,4); 123 (13,5); 121 (18,3); 119 (22,1); 111 (12,5); 109 (19,2); 107 (31,7); 105 (21,2); 98 (100); 95 (21,2); 93 (31,7); 91 (32,7); 83 (10,6); 81 (40,4); 79

(31,7); 77 (20,2); 71 (18,3); 69 (28,9); 68 (12,5); 67 (35,6); 65 (9,6); 57 (16,4); 55 (44,2); 53 (25,0); 42 (49,0); 41 (67,3); 39 (18,3).

Bestimmung der absoluten Konfiguration am C(3) in **1** nach der Horeau-Methode

10⁻⁴ mol von **1** (32,2 mg) wurden mit einer Lösung von 6 × 10⁻⁴ mol racem. α-Phenylbuttersäureanhydrid³⁵ (186 mg) in Pyridin versetzt. Nach 15 h Stehen bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Benzol und Wasser versetzt und im Scheidetrichter getrennt. Danach wurde die esterhaltige Benzolschicht zusätzlich mit 0,2 N-Na₂CO₃-Lösung ausgeschüttelt und die vereinigten wäßrigen Phasen noch einmal mit Benzol gewaschen, bevor mit verdünnter HCl angesäuert wurde. Anschließend wurde erschöpfend mit Benzol ausgeschüttelt, die vereinigten Benzolphasen getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde in Benzol zu 2 ml gelöst und die optische Drehung dieser Lösung in einer Mikrokuvette (10 cm) gemessen:

[α]_D^{22°} = +0,055°, das entspricht einer optischen Ausbeute von ≥ 7% und bedeutet R-Konfiguration des Carbinols.

Wir danken Herrn J. Lindemann, Institut für Pharmazie, FU Berlin, für die Aufnahme der Massenspektren und für die Hochauflösung Herrn Dr. G. Holzmann, Institut für Organische Chemie, FU Berlin. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir Fräulein G. Dreke und Fräulein M. Bauer, Institut für Organische Chemie, FU Berlin.

- ¹ Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation: I. Christiansen, Freie Universität Berlin, in Vorbereitung.
- ² J. C. Schauer in De Candolle, Prodromus XI [1847].
- ³ J. Briquet in Engler & Prantl, Die Natürlichen Pflanzenfamilien IV, 3 a, Leipzig 1897.
- ⁴ H. Melchior, Englers Syllabus der Pflanzenfamilien, Bd. 2, 12. Aufl., Bornträger, Berlin 1964.
- ⁵ E. Winde u. R. Hänsel, Arch. Pharmaz. **293**, 556 [1960].
- ⁶ R. Hänsel, Ch. Leukert, H. Rimpler u. K. D. Schaaf, Phytochemistry **4**, 19 [1965].
- ⁷ H. Rimpler, Phytochemistry **11**, 2653 [1972].
- ⁸ H. Rimpler, Arch. Pharmaz. **305**, 746 [1972].
- ⁹ B. Neumann, Diss. FU Berlin 1976.
- ¹⁰ H. Rimpler nach S. R. Jensen, B. J. Nielsen u. R. Dahlsgren, Bot. Notiser **128**, 148 [1975].
- ¹¹ P. Kooiman, Acta Bot. Neerl. **24**, 459 [1975].
- ¹² K. Hirotsu u. A. Shimada, Chem. Lett. **10**, 1035 [1973].
- ¹³ S. Hosozawa, N. Kato u. K. Munakata, Phytochemistry **13**, 308 [1974].
- ¹⁴ M. Shibayama u. K. Munakata, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 712 [1973].
- ¹⁵ N. Kato, M. Takahashi, M. Shibayama u. K. Munakata, Agr. Biol. Chem. **36**, 2579 [1972].

- ¹⁶ D. H. R. Barton, H. T. Cheung, A. D. Cross, L. M. Jackman u. M. Martin-Smith, J. Chem. Soc. **1961**, 5061.
- ¹⁷ J. C. Paul, G. A. Sim, T. A. Hamor u. J. M. Robertson, J. Chem. Soc. **1962**, 4133.
- ¹⁸ S. Hosozawa, N. Kato u. K. Munakata, Phytochemistry **12**, 1833 [1973].
- ¹⁹ S. Hosozawa, N. Kato u. K. Munakata, Phytochemistry **13**, 1019 [1974].
- ²⁰ K. Kawazu, M. Inaba u. T. Mitsui, Agr. Biol. Chem. **31**, 494 u. 498 [1967].
- ²¹ C. Nishino, K. Kawazu u. T. Mitsui, Agr. Biol. Chem. **35**, 1921 [1971].
- ²² S. A. Ahmad u. A. Zaman, Tetrahedron Lett. **1973**, 2179.
- ²³ E. Fujita, M. Ochiai, I. Ichida, A. Chatterjee u. S. K. Desmukh, Phytochemistry **14**, 2249 [1975].
- ²⁴ S. S. Subramanian, A. G. R. Nair u. T. N. C. Vedantham, Phytochemistry **13**, 306 [1974].
- ²⁵ W. Sandermann u. M. H. Simatupang, Angew. Chem. **74**, 782 [1962]; Chem. Ber. **96**, 2182 [1963]; und dort zitierte Literatur.
- ²⁶ W. Sandermann u. M. H. Simatupang, Holz als Roh- u. Werkstoff **24**, 190 [1966] und dort zitierte Literatur.
- ²⁷ C. R. Enzell u. R. Ryhage, Ark. Kemi **23**, 367 [1965].

- ²⁸ R. Tschesche u. H.-U. Plenio, Chem. Ber. **106**, 2929 [1973].
²⁹ K. W. Gopinath, T. R. Govindachari, P. C. Parthasarathy u. N. Viswanathan, Helv. Chim. Acta **44**, 1040 [1961].
³⁰ H. Budzikiewicz, C. Djerassi u. D. H. Williams, Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, Vol. II, Holden-Day, San Francisco 1964.
³¹ F. Bohlmann u. Ch. Zdero, Chem. Ber. **109**, 1436 [1976].
³² C. A. Henrick u. P. R. Jefferies, Tetrahedron **21**, 1175, 3219 [1965].
³³ A. Horeau, Tetrahedron **15**, 506 [1961]; ibid. **21**, 965 [1962].
³⁴ A. Horeau u. H. B. Kagan, Tetrahedron **20**, 2431 [1964].
³⁵ H. Falk u. K. Schlägl, Mh. Chem. **96**, 282 [1965].
³⁶ J. P. Guetté u. N. Spassky, Bull. Soc. Chim. France **1972**, 4217.
³⁷ H. Schuchmann, Kontakte (Merck) **1**, 20 [1974].
³⁸ L. Fieser u. M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, John Wiley and Sons, New York 1967.
³⁹ A. Bowers, T. G. Halsall u. E. R. H. Jones, J. Chem. Soc. **1953**, 2555.
⁴⁰ K. Biemann, Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications, McGraw Hill, New York 1962.
⁴¹ J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen u. T. Walker, J. Chem. Soc. **1952**, 1094.
⁴² P. Kooiman, Acta Bot. Neerl. **19**, 329 [1970].