

Internationales Symposium für Naturstoff-Chemie

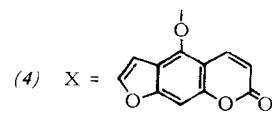
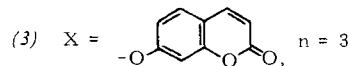
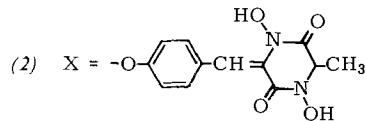
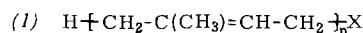
Die Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie veranstaltete vom 12. bis 18. April in Kyoto (Japan) ein Symposium über die Chemie von Naturstoffen. Besonders die Chemie der Terpene, Alkaloide und Steroide stand zur Diskussion, doch behandelten die 11 Plenarvorträge und rund 200 Diskussionsvorträge auch andere Themen der Naturstoffchemie.

Aus den Vorträgen:

Stereochemie und Synthese einiger terpenoider Allylaryläther

R. B. Bates und J. H. Schauble, Urbana, Ill. (USA)

Die NMR-Spektroskopie als Hilfsmittel zur Bestimmung der Stereochemie von Doppelbindungen versagt bei Substanzen vom Typ (1) mit $X = \text{Aryloxy}$ für die zu X unmittelbar benachbarte Doppelbindung. Die Stereochemie von Mycelianamid (2), Umbelliprenin (3) und Bergamottin (4) wurde daher auf chemischem Wege bestimmt: Der Alkohol (1), $X = \text{OH}$, wurde bei 25°C in Äther mit PBr_3 in das Bromid (1), $X = \text{Br}$, übergeführt und dieses mit dem Na-Salz eines Phenols bei 25°C in Dimethylformamid zum Aryläther umgesetzt. Wandelte man Geraniol (1), $X = \text{OH}$, $n = 2$, trans, so in p-Geranoxybenzamid oder Nerol (1), $X = \text{OH}$, $n = 2$, cis, in p-Neroxybenzamid um, so blieb die Stereochemie erhalten. p-Myceloxoxybenzamid, ein Abbauprodukt des Mycelianamids, erwies sich als identisch mit p-Geranoxybenzamid, d. h. die Doppelbindung in der Seitenkette des Mycelianamids (2) hat trans-Konfiguration. Ähnlich wurde für die Seitenkette des Umbelliprenins (3) durch eine vom trans.trans-Farnesol ausgehende Synthese die trans.trans-Konfiguration bewiesen.



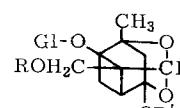
Die Umsetzung von Geranyl- oder Nerylbromid mit dem Na-Salz des entsprechenden Phenols ergab kein Bergamottin (4). Jedoch erhielt man bei der Reduktion von p-Neroxybenzamid mit $\text{Na}/\text{NH}_3/\text{Methanol}$ die Verbindung (1), $X = \text{H}$, $n = 2$, cis, während bei gleicher Behandlung des Bergamottins das trans-Isomer entstand. Die Doppelbindung in der Seitenkette des Bergamottins hat also trans-Konfiguration.

Paeoniflorin, ein Monoterpenenglucosid aus der chinesischen Paeonia-Wurzel

S. Shibata, N. Aimi und M. Nakahara, Tokio (Japan)

Paeoniflorin (1), ein Benzoyl-monoterpen-glucosid, ist ein Hauptbestandteil der in der chinesischen Medizin benutzten Paeonia-Wurzel. Es bildet ein Tetraacetat (2), $\text{Fp} = 196^\circ\text{C}$,

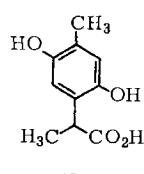
und ein Pentaacetat (3), $\text{Fp} = 158^\circ\text{C}$. Es war jedoch nicht möglich, das Aglykon von (1) zu erhalten, da (1) gegen Säuren äußerst unbeständig und gegen enzymatische Hydrolyse resistent ist. Der Methyläther von (2) wurde mit Lithiumalanat entacetyliert und entbenzoyliert, wobei die Verbindung (4) entstand, die bei saurer Hydrolyse α -Glucose und 2-(2,5-Dihydroxy-4-methylphenyl)-propionsäure (5) ergab. Bei Behandlung der Acetate (2) und (3) mit Lithiumalanat wurden die Verbindungen (6), (7) und (8) erhalten.



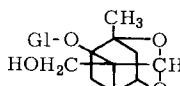
(1), $\text{R} = \text{CO-C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$

(4), $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$

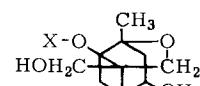
(6), $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$



(5)

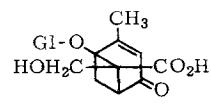


(7)

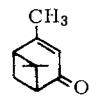


(8), $\text{X} = \text{Glucosyl}$

(9), $\text{X} = \text{H}$



(10)



(11)

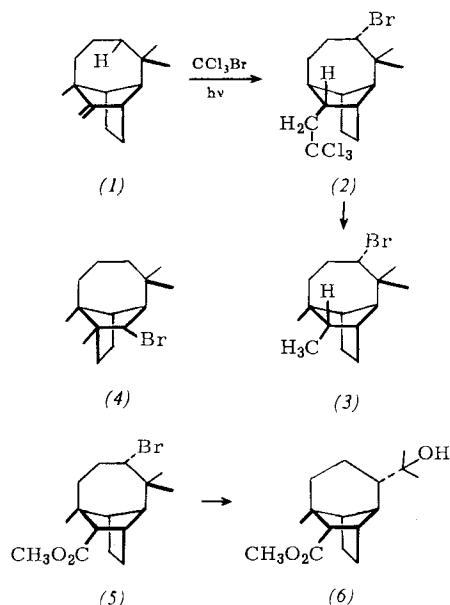
Bei saurer Hydrolyse entstand aus (6) die Verbindung (5), während (8) das nicht-aromatische Aglykon (9) ergab. Diese Reaktion ließ die Anwesenheit der Gruppierung $-\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-\text{C}-\text{OH}$ im Paeoniflorin vermuten. Diese Gruppierung bleibt in (6) erhalten, in (7) wird sie in $-\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}$ und in (8) in $-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}$ umgewandelt. Oxydation von (2) mit Chromsäure in Eisessig ergab ein Ketolacton, das beim Erwärmen mit wäßriger Natriumcarbonatlösung die α,β -ungesättigte Carbonsäure (10) ergab. Das UV-Spektrum von (10) zeigte die nahe strukturelle Verwandtschaft mit Verbenon (11).

Neue Umlagerungen und transanulare Reaktionen in der Longifolin-Reihe

D. Helmlinger und G. Ourisson, Straßburg (Frankreich)

Tetrahalogenmethane lassen sich unter radikalischen oder photolytischen Bedingungen an Longifolin (1) anlagern, wobei durch transanulare Übertragung eines H-Radikals beispielsweise (2) entsteht. Dieses wurde in das Isomer (3) des Longibornylbromids (4) umgewandelt. Bei der Solvolyse von (3) wie auch von (4) erhält man Longifolin (1) zurück, dies-

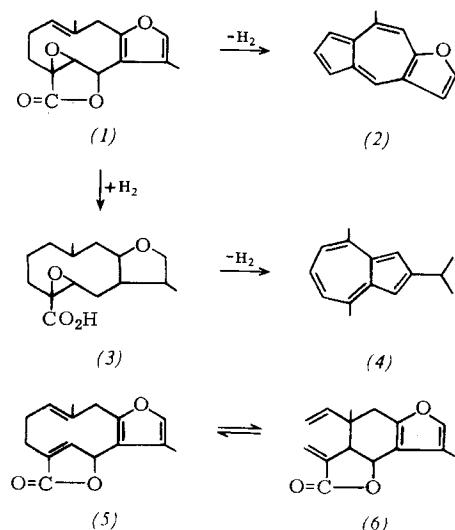
mal durch transanularen Hydrid-Übergang. Neopentylbromid (5) gibt bei der Umsetzung mit Silberacetat Produkte mit kleinerem Ring, z. B. (6).



Neue zehngliedrige Sesquiterpenlactone mit einem Furan-Ring

H. Minato und K. Takeda, Osaka (Japan)

Aus der Wurzel von *Lindera strychnifolia* Vill. wurde zusammen mit anderen Verbindungen das neutrale kristalline Linderen (1) in Form farbloser Nadeln isoliert ($\text{Fp} = 190$ bis 191°C , $[\alpha]_D = +180^\circ$). Bei der Dehydrierung entsteht daraus das neue, rötlich-purpurfarbene Ujacazulen (2), $\text{Fp} = 105$ – 106°C . Das vollkommen hydrierte Derivat (3) des Linderen geht bei der Dehydrierung in Veticazulen (4) über. Aus der gleichen Pflanze wurden zudem die beiden isomeren Lactone Linderalacton (5) und Isolinderalacton (6) isoliert, die beide Ujacazulen (2) liefern, wenn man sie dehydriert.



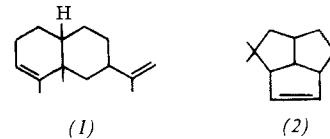
Neue Kohlenwasserstoffe aus Pentasites-Arten

V. Herout, J. Hochmannová und F. Šorm, Prag (Tschechoslowakei)

Aus Pentasites-Arten wurden zwei Kohlenwasserstoffe isoliert, die in *P. officinalis* Moench, *P. albus* Gaertn. und *P. kablikianus* Tausch vorkommen.

Einer dieser Kohlenwasserstoffe, Eremophilin $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (1), ist die erste Verbindung mit Eremophilin-Skelett, die in der Natur gefunden wurde. Ihre Existenz ist unter dem Gesichtspunkt der Biogenese von Sesquiterpenen bemerkenswert. Die Struktur des Eremophilins konnte durch Abbaureaktionen und an Hand der NMR-Spektren bewiesen werden.

Der zweite Kohlenwasserstoff ist das kristalline, tricyclische Alben, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (Fp ca. 90°C , $[\alpha]_D^{20} = -33,9^\circ$ in CHCl_3 , $c = 2,36$). Auf Grund des physikochemischen und chemischen

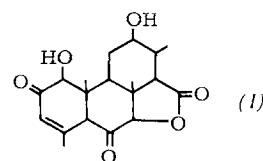


Verhaltens dürfte die Verbindung Struktur (2) haben. Bei der Ozonisierung entsteht eine Dicarbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ ($\text{Fp} = 208^\circ\text{C}$), die sich in ein sechsgliedriges Anhydrid überführen ließ.

Die Struktur von Eurycomalacton

Le-Van-Thoi und Nguyen-ngoc-Suong, Saigon (Vietnam)

Eurycomalacton, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6$, ist einer der Bitterstoffe aus der Rinde von *Eurycoma longifolia* Jack (Simaroubaceae). Aus dem UV- und IR-Spektrum sowie aus chemischen Untersuchungen geht hervor, daß es ein tetracyclisches γ -Lacton

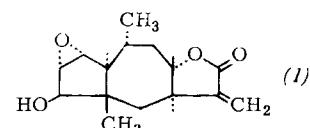


ist, das zwei sekundäre Hydroxygruppen, eine isolierte Carbonylgruppe und ein α - β -ungesättigtes Carbonylsystem besitzt. UV-, IR- und NMR-Spektren von Abbauprodukten zeigen, daß Eurycomalacton die Struktur (1) haben muß. Analoge Strukturen besitzen die bekannten Bitterstoffe Quassin, Chaparrin und Glaucomarin.

Die Struktur eines neuen, analgetisch wirkenden Sesquiterpen-Lactons

R. A. Lucas, S. Rovinski, R. Kieser, L. Dorfman und H. B. MacPhillamy, Summit, N.J. (USA)

Aus einem Rohextrakt von *Helenium amarum*, der analgetische Wirkungen hatte, ließ sich durch Gegenstromverteilung und Chromatographie ein als Amaralin bezeichnetes, hochwirksames Analgetikum isolieren. Die Verbindung, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$,



läßt sich in Aromaticin umwandeln, aus dem sich wiederum Anhydro-desacetyl-dihydroisotulin gewinnen läßt. Dieser Zusammenhang sowie die Deutung der NMR-Spektren ergeben für Amaralin die Struktur (1).