

RÖNTGENSTRUKTURANALYSE EINES NEUEN MAKROZYKLISCHEN DITERPEN-
ESTERS AUS DER SPRINGWOLFSMILCH (EUPHORBIA LATHYRIS L.)

(Received in Germany 19 May 1970; received in UK for publication 25 June 1970)

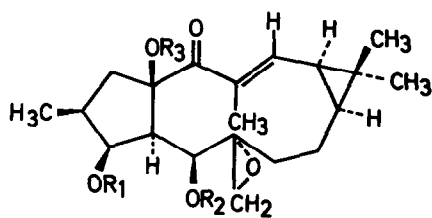
K.Zechmeister M.Röhl, F.Brandl, S.Hechtfisher und W.Hoppe

Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und
Lederforschung, München und Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen
Universität München Abteilung für Strukturforschung, München

E.Hecker, W.Adolf und H.Kubinyi

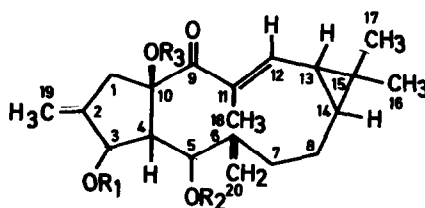
Biochemisches Institut, Deutsches Krebsforschungszentrum, Heidelberg

Das von Dublyanskaya (1) Jaretsky und Köhler (2) sowie zuletzt von Trzebny
(3) aus Samenöl von *E.lathyrus* L. isolierte "Euphorbiasteroid" ist identisch mit
dem Diterpen-triester L_1 Schmp. 199-200°C, der durch Säulenchromatographie oder
Craig-Verteilung der hydrophilen Neutralanteile des Samenöls erhalten wird (4,5).
 L_1 (Ia) ist als Phenylacetat-diacetat eines neuen makrozyklischen Diterpens 6,20-
Epoxy-lathyrrol (Ib) erkannt worden (6). Auch zwei Triester (L_3 , Iia und L_8 , Iib) des
Lathyrrols selbst (IIc) wurden aus *E.lathyrus* Öl isoliert (4,5,7).



I

- a $L_1: R_1 = \text{CO-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$; $R_2 = R_3 = \text{COCH}_3$
b $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$



II

- a $L_3: R_1\text{-}R_3 = 2 \text{ COCH}_3, 1 \text{ COC}_6\text{H}_5$
b $L_8: R_1\text{-}R_3 = 2 \text{ COCH}_3, 1 \text{ COC}_5\text{H}_4\text{N}$
c $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$

Zur dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse wurden aus Essigsäureäthylester erhaltene Kristalle von L_1 verwendet. Kristallographische Daten: $a = 29,05 \text{ \AA}$, $b = 12,59 \text{ \AA}$, $c = 8,27 \text{ \AA}$, $d_{\text{gem}} = 1,19 \text{ g. cm}^{-3}$, $d_{\text{ber}} = 1,19 \text{ g. cm}^{-3}$. Die Raumgruppe ist $P2_12_12_1$, $z = 1$.

Mit Cu-K α -Strahlung wurden an einem Siemens-Einkristall-Diffraktometer alle Reflexe mit $2\theta \leq 55^\circ$ vermessen ($\sqrt{2}\theta$ -Scan, 5-Punkt-Messung). Von 2196 unabhängigen Reflexen waren 217 unter der statistischen Nachweisschwelle. Die Struktur wurde mit einer von der Münchner Gruppe programmierten direkten Methode (8,9), die auf der zyklischen Anwendung der Sayre'schen Gleichung (10) bzw. der Cochran'schen Wahrscheinlichkeitsbeziehungen (11) beruht, fast vollautomatisch gelöst. Wegen der Freiheit der Ursprungswahl und der Entscheidung zwischen den beiden enantiomorphen Strukturen konnten die Phasen der vier größten Projektionsreflexe willkürlich gewählt werden. Sechs weitere Startreflexe wurden hinzugefügt, wobei deren Phasen um 180° permutiert wurden (64 Sätze). Die Analyse verlief erst erfolgreich, als die im Ausgangssatz enthaltenen starken (h00)-Reflexe ausgeschlossen wurden. Die Auswahl der richtigen Lösungen erfolgte nach dem Q-Kriterium (8).

Eine U-Fouriersynthese mit den so bestimmten Phasen der 299 größten unitären Reflexen zeigte unter den 41 höchsten Elektronendichtemaxima alle 40 Atome (mit Ausnahme der H Atome) der Struktur. Eine anschließende F-Fouriersynthese mit allen Daten ergab einen R-Wert von 25,8% (alle Atome als Kohlenstoffatome behandelt). Nach drei Zyklen isotroper und mehreren Zyklen anisotroper Verfeinerung fiel der R-Wert auf 0,049. In sukzessiven Differenzfouriersynthesen konnten fast alle Wasserstoffatome lokalisiert werden.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt sowohl die für 6.20-Epoxy-lathyrol vorgeschlagene Struktur (Ib) als auch die Stellung der Estergruppen im Naturstoff L_1 (Ia) (6). Darüberhinaus ergibt sich die relative Konfiguration der acht asymmetrischen Zentren des Grundalkohols I_0 (Abb. 1a und 1b). Der Darstellung in I und II sowie in den Abbildungen 1a und 1b wurde die absolute Konfiguration des Neophorbols bzw. Phorbols (11) in dessen konventioneller Schreibweise zugrundegelegt, zu

dem auf Grund der Struktur des 6-Epoxy-lathyrols enge biogenetische Beziehungen vermutet werden können (6).

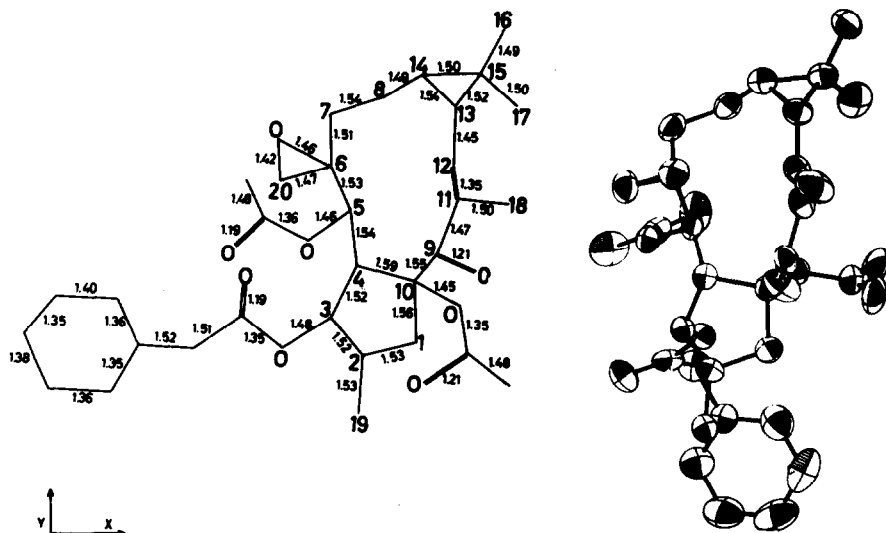


Abb.1a Molekülskizze mit Bindungslängen und anisotroper Temperaturschwingung nach der anisotropen Verfeinerung ($R = 0,049$); b x-y-Projektion eines L_1 -Moleküls. Richtung der z-Achse zum Betrachter hin.

LITERATUR

1. N.F.Dublyanskaya, Pharmaz.Pharmakol. 11-12, 50 (1937).
2. R.Jaretsky und W.Köhler, Arch.d.Pharmazie 281, 256 (1943).
3. W.Trzebny, Roczniki Chemie, Ann.Chim.Polonorum 40, 55 (1966).
4. E.Hecker, Cancer Res. 28, 2338 (1968).
5. W.Adolf, H.Opferkuch und E.Hecker, Fette, Seifen, Anstrichmittel, Die Ernährungsindustrie 70, 825 (1968).
6. E.Hecker et al., G.Ourisson et al., Tetrahedron Letters, im Druck, erstmals mitgeteilt auf dem Symposium on Natural Products Chemistry, Kingston, Jamaica, January 7-10, 1970.
7. W.Adolf, Dissertation Univ.Heidelberg 1970.
8. Dissertation K.Zechmeister, Technische Hochschule München 1969.
9. W.Hoppe, Journal of Pure and Applied Chemistry 18, 465 (1969).
10. D.Sayre, Acta Cryst. 5, 60 (1952).
11. W.Cochran, Acta Cryst. 8, 173 (1955).
12. W.Hoppe, F.Brandl, I.Strell M.Röhl, I.Gassmann sowie E.Hecker, H.Bartsch, G.Kreibich und Ch.v.Szczepanski, Angew.Chem. 79, 824 (1967); Angew.Chem. internat.Edit. 6, 809 (1967).