

ZUR KENNTNIS DER BITTERSTOFFE AUS CNEORACEEN- XVII<sup>1)</sup>

A.Mondon<sup>+</sup>, B.Epe und U.Oelbermann

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40-60

V.Sinnwell

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

D-2000 Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6

G.Remberg

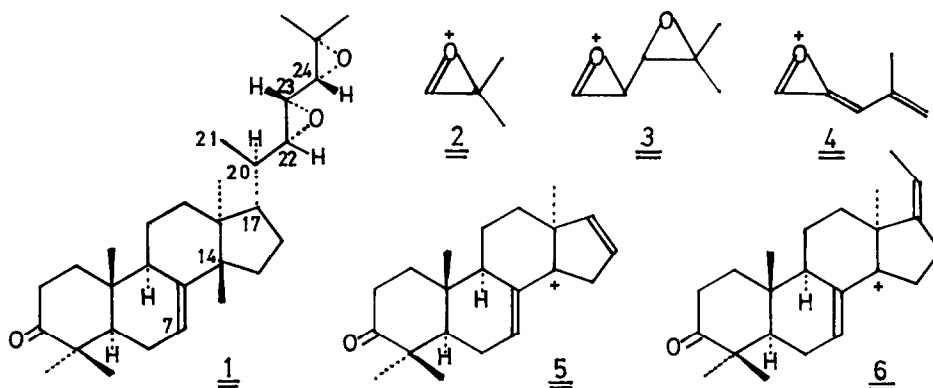
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

D-3400 Göttingen, Tammannstraße 2

**Abstract:** The isolation and structure elucidation of the protolimonoid 1 with an unusual dioxirane side-chain is described.

Unter den Protolimonoiden aus Neochamaelea pulverulenta fällt Cneorin-NP<sub>36</sub> mit der Summenformel  $C_{30}H_{46}O_3$ <sup>2)</sup> wegen des geringen Gehaltes an Sauerstoff auf. Die aus dem Benzolextrakt der Blätter isolierte Verbindung hat den Schmp. 178°C (aus Methanol/Ether) und  $[\alpha]_D^{20} = -86.3^\circ$  ( $c = 0.161$ , Aceton); die Ausbeute aus 3 kg lufttrockener Droge betrug 23 mg, entsprechend einem Gehalt von 0.00077%.

Das IR-Spektrum (KBr) hat eine Ketobande bei 1715 und Etherbanden bei 1242, 900/890 und 820  $cm^{-1}$ , aber keine OH-Bande. Aufschlußreich ist das Massenspektrum mit dem Molekülpeak  $m/z = 454$  (65%), dem Basispeak  $m/z = 439$  für  $M^+ - 15$  und den Schlüsselfragmenten  $m/z = 297$  (24%) für  $C_{21}H_{29}O$ <sup>2)</sup> der Formulierung 5, 271 (13%) und 159 (19%), die für das tetracyclische Ringsystem der Tirucallan-(20S)-triterpenoide mit einer Ketogruppe an C-3 charakteristisch sind<sup>3)</sup>. Im Protonenspektrum bei 90 MHz ( $CDCl_3$ ) wird das zugehörige Olefinproton 7-H durch das Multiplett bei  $\delta = 5.31$  ppm bestätigt; zur Ausdeutung bei höherem Feld ist die Auflösung des Spektrums nicht ausreichend. Für die Seitenkette  $C_8H_{13}O_2$  wird durch das Ion  $m/z = 71$  (25%) für  $C_4H_7O$ <sup>2)</sup> der Formulierung 2 eine Epoxidgruppe an C-24/25 nachgewiesen. Nach den prominenten Ionen  $m/z = 113$  (50%) für  $C_6H_9O$ <sup>2)</sup> und 95 (41%) für  $C_6H_7O$ <sup>2)</sup> mit den Formeln 3 und 4, steht eine zweite Epoxidgruppe der ersten unmittelbar benachbart. Diese Zuordnung stützt auch



das Ion  $m/z = 325$  (10%) der Formulierung 6 für  $M^+ - (15 + 113)$ .

Die Aufnahme eines J-modulierten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums (100.62 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ) nach dem eleganten Meßverfahren von C.Le Cocq und J.Y.Lallemand<sup>4)</sup> ergab für NP<sub>36</sub> 16 Signale für CH und  $\text{CH}_3$  und 14 für quaternäre C und  $\text{CH}_2$ . Nach Abzug der Signale für das Ringsystem bleiben für die Seitenkette 7 x  $\text{CH}/\text{CH}_3$  und 1 x  $\text{C}/\text{CH}_2$  zur Verteilung. Theoretisch gibt es 3 Lösungen, von denen nur die mit der 22,24-Diepoxidstruktur dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) entspricht:  $\delta = 2.45$  (d,  $J = 6.2$  Hz, 1H für 24-H), 2.82 (dd,  $J_1 = 6$ ,  $J_2 = 2.3$  Hz, 1H für 23-H) und 2.64 ppm (dd,  $J_1 = 2.3$ ,  $J_2 = 8.1$  Hz, 1H für 22-H). Die Signale für 21- $\text{CH}_3$  und 20-H konnten erst mit Hilfe der Indor-Spektroskopie über 22-H eindeutig identifiziert werden:  $\delta = 1.06$  (d,  $J = 7$  Hz, 3H für 21- $\text{CH}_3$ ) und 1.30 ppm (Quintuplett,  $J_1 = 7$ ,  $J_2 = 8.1$ ,  $J_3 = 11$  Hz, 1H für 20-H). Für Cneorin-NP<sub>36</sub> ergibt sich ausgehend von der biogenetisch bedingten (20S)-Konfiguration, aus der trans-Stellung der Epoxidprotonen 22- und 23-H und den übrigen Kopplungskonstanten die Konfiguration der Seitenkette entsprechend der Formulierung 1.

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

#### Literatur

- 1) XVI. Mitteil.: A.Mondon, B.Epe, U.Oelbermann und V.Sinnwell, Tetrahedron Lett. im Druck.
- 2) Bestimmt durch Hochauflösung.
- 3) A.Mondon, B.Epe und U.Oelbermann, Tetrahedron Lett. 22, 4467 (1981).
- 4) C.Le Cocq und J.Y.Lallemand, J.C.S.Chem.Comm. 1981, 150.

(Received in Germany 29 June 1982)