

d. 1-(3,5-Dioxo-4-phenyl-1,2,4-oxadiazolidin-2-yl)-1-cyclohexanarbonitril (7e)

Aus 0,64 g (2 mmol) 6e wie unter 9.a. Es werden 10 ml Wasser zugesetzt und i. Vak. bis zur beginnenden Kristallbildung eingeeengt. Nach Stehen im Kühlschrank resultieren 0,28 g (49 %). Laut IR-Spektrum identisch mit der in Lit.⁸⁾ beschriebenen Substanz.

Literatur

- 1 E. Grigat, R. Pütter und C. König, Chem. Ber. 98, 144 (1965).
- 2 M. Neitzel und G. Zinner, Arch. Pharm. (Weinheim), 314, 2 (1981).
- 3 R. Buyle, F. Eloy und R. Lenaers, Helv. Chim. Acta 46, 1073 (1963).
- 4 Als überlegene Abgangsgruppe erwies sich Phenol gleichermaßen in der Reaktion von Cyansäureestern mit Carbonsäurehydraziden: G. Zinner, M. Neitzel und I. Holdt, Arch. Pharm. (Weinheim) 311, 1050 (1978).
- 5 G. Zinner, Arch. Pharm. (Weinheim) 296, 420 (1963).
- 6 G. Zinner, Arch. Pharm. (Weinheim) 294, 765 (1961).
- 7 G. Zinner und B. Geister, Arch. Pharm. (Weinheim) 307, 39 (1974).
- 8 U. Krüger und G. Zinner, Arch. Pharm. (Weinheim) 311, 579 (1978).
- 9 (a) G. Zinner, Angew. Chem. 72, 76 (1960);
(b) G. Zinner, Arch. Pharm. (Weinheim) 293, 657 (1960).

[Ph 234]

Arch. Pharm. (Weinheim) 314, 18–25 (1981)

Inhaltsstoffe von *Albizzia zygia*

Thomas Schoppa¹⁾ und Peter Pachaly*

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn, Kreuzbergweg 26, D-5300 Bonn 1
Eingegangen am 7. Februar 1980

Aus der Rinde von *Albizzia zygia* (Mimosaceae) wurden Lupen-20(30)-3 β -ol (1), 14 α -Stigmast-5-en-3 β -ol (3) und 5 α -Stigmast-7,22-dien-3 β -ol (5) isoliert, die Blätter enthalten zusätzlich 1-Glykosid und vier weitere, mit SbCl₃-Reagens anfärbbare Substanzen.

Constituents of *Albizzia zygia*

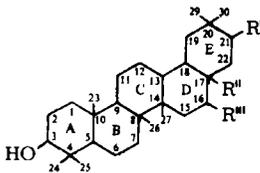
Lupen-20(30)-3 β -ol (1), 14 α -stigmast-5-en-3 β -ol (3) and 5 α -stigmast-7,22-dien-3 β -ol (5) were isolated from the bark of *Albizzia zygia* (Mimosaceae). Leaves also contain these substances and, in addition, a glycoside of 1 as well as four further compounds which give a positive reaction with SbCl₃.

Verschiedene *Albizzia*-Saponine zeigen abortive (Albitocin²⁾) und anthelmintische (Musenin³⁾) Wirkungen. Hinweise von *Wakama*⁴⁾ auf Saponine und auch Alkaloide in der westafrikanischen Walnuß *Albizzia zygia* Macbride (Mimosaceae), veranlaßten uns, von der bisher noch nicht untersuchten und in der afrikanischen Volksmedizin gebrauchten Pflanze Rinde und Blätter zu untersuchen. Entgegen der Literatur⁴⁾ konnten wir jedoch Dragendorff-positive Substanzen weder in der Rinde noch in den Blättern nachweisen.

Tab. 1: Nachweise von Alkaloiden(A), Saponinen(S), speziell Triterpensaponinen(T) und Sterinalkoholen(St) in der Gattung *Albizzia*

Art	A	S	T	St
<i>Albizzia amara</i>		+	+	+
<i>A. anthelmintica</i>			+	+
<i>A. chinensis</i>			+	
<i>A. grandibracteata</i>			+	
<i>A. gumifera</i>			+	
<i>A. isenbergiana</i>			+	
<i>A. julibrissin</i>	+ *)			
<i>A. lebbek</i>		+	+	+
<i>A. lebbekoides</i>		+		+
<i>A. lucida</i>				+
<i>A. odoratissima</i>				+
<i>A. procera</i>		+	+	+
<i>A. zygia</i>	+ *)	+		

*) nur qualitativer Nachweis mit Gruppenreagens

Tab. 2: Die bekannten Sapogenine verschiedener *Albizzia*-Arten

Sapogenin	R'	R''	R'''	C=C	Albizzia-Art
Acaciasäure	OH	COOH	OH	12	<i>A. lebbek</i> , <i>A. odoratissima</i> , <i>A. stipulata</i>
Albigenin	H	H	O	13(18)	<i>A. lebbek</i>
Albigeninsäure	H	COOH	OH	13(18)	<i>A. lebbek</i>
Echinocystsäure	H	COOH	OH	12	<i>A. amara</i> , <i>A. anthelmintica</i> , <i>A. lebbek</i> , <i>A. lebbkoides</i> , <i>A. lucida</i> , <i>A. odoratissima</i>
Machaerinsäure	H	COOH	H	12	<i>A. procera</i> , <i>A. odoratissima</i>
Oleanolsäure	H	COOH	H	12	<i>A. lebbek</i>
Proceriasäure	OH	COOH	H	12	<i>A. procera</i>

Dieser negative Befund überrascht andererseits nicht so sehr, da bisher aus keinem Vertreter der Gattung *Albizzia* Alkaloide isoliert worden sind. Vielmehr sind zahlreiche Triterpenoide (meist als Saponine) ausschließlich vom β -Amyrin-Typ hauptsächlich von *Varshney*⁵⁾ et al. in der Gattung *Albizzia* gefunden worden (s. Tab. 1 und 2).

Wir beschränken unsere Untersuchungen zunächst auf die frei in der Pflanze auftretenden Sapogenine (Triterpene und Steroide).

Das DC der Wachsfraktion der Rinde ließ drei solcher Stoffe vermuten (Schicht: Kieselgel; Fließmittel: Benzol/Aceton 9:1; Detektion: gesättigte SbCl_3 -Lsg.) Substanz 1 Rf 0,62; Substanz 3 Rf 0,40; Substanz 5 Rf 0,34.

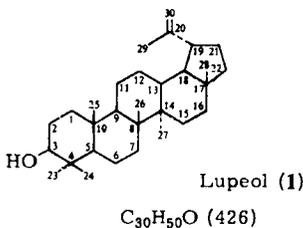
Identifizierung von Substanz 1 als Lupen-20(30)-3 β -ol

1 erhielten wir aus einem Chloroformextrakt der Rinde *sc* in sehr reiner Form mit folgenden Daten: Schmp.: 212°, $[\alpha]_D^{23} + 24,9^\circ$, Summenformel $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ und IR-Absorption bei 3300 (OH) und 1625 cm^{-1} (C=C), die einen einfach ungesättigten Triterpenalkohol anzeigten.

Diese relativ starke Olefin-Valenzschwingung im IR-Spektrum, Absorptionen bei 3050 (w) und 870 cm^{-1} (s) sowie das Erscheinen der olefinischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei relativ hohem Feld bei 4,53–4,76 ppm weisen auf eine Isopropyliden-Gruppe im Molekül hin.

Diese wird letztlich noch durch die Resonanz im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei 150,87 ppm und 109,33 ppm (Triplet $J = 152,2\text{ Hz}$) bestätigt. Die Fragmentierung im Massenspektrum, m/e 426 (Molekülionenpeak), 411, 408, 218, 207, 189 ist nach *Budzikiewicz*⁶⁾ für das Lupan-Ringgerüst typisch.

Vergleiche aller Daten von **1** (Acetat **2**) mit der Literatur⁷⁾ identifizieren **1** eindeutig als Lupen-20(30)-3 β -ol (Lupeol). Damit ist zum ersten Mal ein Triterpen der Lupan-Reihe in der Gattung *Albizzia* nachgewiesen worden.



Ein Chloroformauszug der Rinde ergab nach *sc*-Fraktionierung **3** und **5**, die in weitaus geringerer Konzentration als **1** enthalten sind.

An Hand der IR-Spektren (nur **5** besitzt eine scharfe Absorption bei 960 cm^{-1}) und der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (**5** besitzt tiefer als 5,22 ppm keine Resonanz) mußten wir aber feststellen, daß die Abtrennung von **3** und **5** *sc* nicht vollständig gelungen war. Erst mit Hilfe einer Kieselgel-Fertigsäule gelang die völlige Trennung von **3** und **5**.

Um so überraschender waren für uns die Massenspektren, die sowohl für **3** (überwiegend m/e 414) als auch für **5** (überwiegend m/e 412) jeweils noch Verunreinigungen

gen durch andere C_{29} -Sterinalkohole mit den Molekulargewichten 416, 412 bzw. 414 anzeigten. Die weitere chromatographische Trennung solcher C_{29} -Sterinalkoholgemische, welche *Stah*⁶⁾ als „Kritische Paare“ einstuft, gelang weder nach Derivatisierung (Acetat) noch durch DC an mit Silbernitrat imprägniertem Kieselgel.

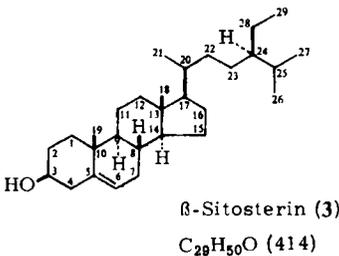
Identifizierung der Substanz 3 als 14 α -Stigmast-5-en-3 β -ol

Schmp. 140°, spez. Drehung -34° und die IR-Absorptionen 3400 (OH), 1050 (C–O), 1660 (C=C), 830 und 790 cm^{-1} (trisubstituierte C=C) sind zur Identifizierung dieses Sterinalkohols (MG 414) nicht sehr charakteristisch.

Aus dem Massenspektrum (Hauptbestandteil $C_{29}H_{50}O$) ergibt sich ein einfach ungesättigter Sterinalkohol mit der C,C-Doppelbindung im Ringgerüst durch die Fragmente m/e 414 (Molekülionenpeak), 399 (M–CH₃), 396 (M–H₂O), 381 (M–CH₃–H₂O), 273 (M-Seitenkette), 255 (M-Seitenkette–42 (Ring D Fragment)), 213 (231–H₂O).

Die $\Delta 5-6$ -Position der Doppelbindung und die Lage der OH-Gruppe am C-3-Atom ist nach *Spiteller*⁹⁾ durch die Bruchstücke m/e 329 und m/e 303 charakterisiert. Die für Steroide ganz charakteristische chemische Verschiebung¹⁰⁾ der beiden angulären Methylgruppen im 60 MHz ¹H-NMR-Spektrum liegen bei 0,69 ppm und 1,01 ppm. Das Signal des olefinischen Protons erscheint bei 5,36 ppm. Diese, sowie auch die übrigen Daten von **3** (Acetat **4**) entsprechen den Angaben von *Banks*¹¹⁾ für das im Pflanzenreich ubiquitär verbreitete 14 α -Stigmast-5-en-3 β -ol (β -Sitosterin).

Die im Massenspektrum erkennbaren Begleitsterine mit den Massen 416 (gesättigter Sterinalkohol) und 412 (zweifach ungesättigter Sterinalkohol) liegen offenbar nur als geringe Beimengung der Substanz **3** vor.



Identifizierung der Substanz 5 als 5 α -Stigmast-7,22-dien-3 β -ol

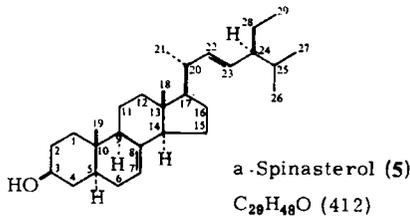
Charakteristisch für den zweifach ungesättigten C_{29} -Sterinalkohol **5** (MG 412) ist die IR-Absorption bei 960 (trans C=C) neben 3400 (OH), 1040 (C–O) und 1655 cm^{-1} (C=C). Von den möglichen Positionen einer trans-Doppelbindung im Stigmastangerüst ist hier die Resonanz olefinischer Protonen im ¹H-NMR-Spektrum bei relativ hohem Feld bei 5,01–5,23 ppm typisch für eine $\Delta 22-23$ -Doppelbindung. Der Integrationsvergleich des einen, separiert erscheinenden angulären Methylgruppen-Singulets bei 0,55 ppm mit der wenig aufgelösten Signalgruppe der olefinischen Protonen zeigt aber noch ein drittes olefinisches Proton für **5** an. Im übrigen kann das außergewöhnlich hohe Feld des

Singulett bei 0,55 ppm nur auf die besondere Lage¹²⁾ einer C,C-Doppelbindung im Ringgerüst des Sterinalkohols zurückgeführt werden, wobei der positive Tortelli-Jaffé Test¹³⁾ für eine Doppelbindung zwischen zwei tertiären C-Atomen spricht.

Durch katalytische Hydrierung in essigsäurem Milieu erhielten wir überraschenderweise ein Substanzgemisch aus einem gesättigten C₂₉-Sterinalkohol **7** (MG 416) und einem einfach ungesättigten C₂₉-Sterinalkohol **8** (MG 414). Das Substanzgemisch von **7** und **8** wurde durch das Massenspektrum und das ¹H-NMR-Spektrum identifiziert als 5α-Stigmast-3β-ol (**7**) (19-H: 0,79 ppm, ber.: 1,2); 0,800 ppm, Lit.¹⁴⁾: 0,800 ppm (220 MHz); 18-H: 0,65 ppm, ber.: 0,666 ppm, Lit.¹⁴⁾: 0,646 ppm) und als 5α-Stigmast-8(14)-en-3β-ol (**8**) (19-H: 0,68 ppm, ber.: 0,692 ppm, Lit.¹⁵⁾: 0,68 ppm; 18-H: 0,84 ppm, ber.: 0,841 ppm, Lit.¹⁵⁾: 0,83 ppm).

Diese nach der Hydrierung von **5** in **8** identifizierte protonenlose 8,14-Doppelbindung läßt sich mit den bisherigen Moleküldaten von **5** (zwei C,C-Doppelbindungen mit insgesamt drei olefinischen Protonen) durch die bekannte Beobachtung¹³⁾ in Einklang bringen, daß ein Δ⁷-Stenol in saurem Milieu z. T. in ein Δ⁸ (14)-Stenol isomerisiert, das dann unter Reaktionsbedingungen nicht mehr abgesättigt wird. Diese Isomerisierung ist auch die Ursache für den positiven Tortelli-Jaffé Test¹³⁾ von **5**.

Demnach ist neben der Δ²²-Position in **5** für die zweite C,C-Doppelbindung die Δ⁷-Lage identifiziert. Ebenso sind alle Daten von **5** mit dem 5α-Stigmast-7,22-dien-3β-ol (α-Spinasterol) identisch. Damit wurde α-Spinasterol (**5**) zum ersten Mal in der Gattung *Albizzia* nachgewiesen.



Die Wachsfraction der Blätter von *A. zygia* enthält ebenfalls die Substanzen **1**, **3** und **5** (identifiziert durch DC und IR-Spektrum) und vier weitere, bisher noch nicht aufgeklärte SbCl₃-positive Substanzen.

Durch saure Hydrolyse der Saponinfraktion der Rinde und der Blätter (80 %-Methanolextrakt und Anreicherung in der Butanolphase¹⁶⁾) konnte nachgewiesen werden, daß **1** in der Rinde und in den Blättern auch glykosidisch gebunden vorliegt. Daneben zeigt das DC nach der Hydrolyse noch einige weitere neue SbCl₃-positive Substanzen, was die Vermutung bestätigt, daß auch *Albizzia zygia*, wie es für die Gattung *Albizzia* typisch ist, zahlreiche Triterpen-Saponine enthält.

Eine abortive Komponente konnte nach der pharmakologischen Untersuchung der diversen Extrakte von *A. zygia* nicht festgestellt werden.

Wir danken der Fa. Johann A. Wülfing, Neuss, insbesondere Herrn Prof. Dr. K. Credner und Herrn Dr. M. Tauscher für die Bereitstellung des Pflanzenmaterials, Unterstützung der Arbeit und für die Durchführung der pharmakologischen Untersuchungen, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für seine Hilfe.

Experimenteller Teil

Schmp.: Schmelzpunktmikroskop nach Opfer-Schaum (unkorr.); **Elementaranalysen:** Dr. F. u. E. Pascher, Bonn; **spez. Drehung:** Perkin Elmer Polarimeter 141 (Schichtdicke 1 dm, CHCl_3); **IR-Spektren:** Beckmann „IR 8“ und „IR 33“ (KBr); **$^1\text{H-NMR}$ -Spektren:** Varian A 60 A, CFT 20 und EM 360 A (TMS, $\delta = 0$); **$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren:** Varian CFT 20 (TMS, $\delta = 0$); **MS:** LKB 9000 S, A.E.I. MS 9, A.E.I. MS 30 in Verbindung mit DS 50. **SC:** Kieselgel (Fa. Woelm, Eschwege 0,063–0,1 mm) und Kieselgel-Fertigsäule Gr. C (Fa. Merck, Darmstadt). Die Fraktionen wurden dc unterschieden.

1.) Isolierung von Lupen-20(30)-3 β -ol (1)

550 g Rinde von *Albizzia zygia* werden mit einem Ultraturax, Fa. IKA Werk, Breisgau, in 1 l CHCl_3 zerkleinert und abfiltriert. Der Drogenrückstand wird mit 2,7 l Ether erschöpfend Soxhletiert, i. Vak. bei 40° eingengt und durch eine Glasfritte G4 filtriert. Das CHCl_3 -Filtrat (1,96 g) und der filtrierte Etherextrakt (3,55 g) werden vereinigt und an Kieselgel (45 \times 4,5 cm) mit Benzol/Aceton (9/1) à 5 ml fraktioniert. Die Fraktionen 68–90 (0,7 g) werden mit frisch destilliertem CHCl_3 an einer Kieselgelfertigsäule erneut à 5 ml fraktioniert. Aus den Fraktionen 290–380 erhält man 200 mg weißkristallines **1** (dc-rein). **Schmp.:** 212° (EtOH), Lit.¹⁷⁾: 210–212° [α]_D²³ + 24,9°, Lit.¹⁷⁾: [α]_D + 25°; $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ (426,7) Ber.: C 84,4 H 11,81 O 3,8; Gef.: C 84,1 H 12,11 O 4,1.

IR (KBr): 3300 (OH); 3050, 1625, 870 (Isopropyliden); 2920, 2900, 2830 (C–H Val.); 1460, 1440, 1370 (C–H Def.); 1030 cm^{-1} (C–O). **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):** δ (ppm), in () Lit.⁷⁾ = 0,76 (0,76 s; CH_3 –4 α), 0,80 (0,80 s; CH_3 –17 β), 0,85 (0,85 s; CH_3 –4 β), 0,97 (0,97 s; 2 CH_3 –10 β , 14 α), 1,04 (1,04 s; CH_3 –8 β), 1,69 (1,69 s; CH_3 –20), 3,0–3,4 (3,0–3,4 m; H 3), 4,53–4,76 (4,5–4,8 m; 2 H vinyl).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 14,59; 15,39; 16,12; 18,04; 18,37; 19,55; 21,00; (7 CH_3); 25,24; 27,50; 28,03; 29,70; 29,89; 34,37; 35,64; 36,10; 37,22; 38,14; 38,80; 38,87; 40,05; 40,89; 42,89; 43,02; (5 C, CH, 10 CH_2); 48,01; 48,38; 50,52; 55,38 (4 CH neben quart. C); 79,01 (C-3); 109,33 (C-30); 150,87 (C-20); (nach Lit.¹⁸⁾ u. eig. Kopplungsexperimenten). **MS** (70 eV, m/e (%)): 428(8), 427(32), 426 (100: M^+), 411 (20; M– CH_3), 408 (7; M– H_2O), 393 (12; M– CH_3 – H_2O), 383 (3), 365 (12; M– C_3H_7 – H_2O), 316 (15; Ring ABCD-Fragment), 275 (12), 247 (7), 234 (13), 229 (9), 218 (39), 207 (41), 204 (23), 189 (38).

2.) Lupen-20(30)-3 β -ol acetat (2)

50 mg **1** werden in 3 ml Pyridin gelöst, mit 4,5 ml Acetanhydrid versetzt und 1 Std. bei 40° rotiert. Das Gemisch wird 24 Std. bei 40° stehengelassen, in Eiswasser gegeben und das Acetat abfiltriert (Rohausbeute 52,3 mg). Nach SC an Kieselgel mit frisch dest. CHCl_3 erhält man 44,4 mg **2**. **Schmp.:** 212° (EtOH), Lit.¹⁷⁾: 211–212°; [α]_D²³ + 34°, Lit.¹⁷⁾: [α]_D + 33°, $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}$ (468 ms); **IR (KBr):** 3050, 1625, 870 (Isopropyliden); 1730 (C=O); 1240 (Ester); 1020–1000 (C–O); 2920, 2900, 2830 (CH–Val.); 1440, 1360 cm^{-1} (CH–Def.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm), in () Lit.⁷⁾ = 0,80 (0,80 s; CH_3 –17 β), 0,85 (0,85 s; 3 CH_3 –4 α , 4 β , 10 β), 0,97 (0,97 s; CH_3 –14 α), 1,04 (1,04 s; CH_3 –8 β), 1,69 (1,69 s; CH_3 –20), 2,04 (s; OAc), 4,36 (m; H 3), 4,58 und 4,68 (m; 2 H vinyl Lit.¹⁹⁾: 4,58 und 4,68). **MS** (70 eV, m/e (%)): 470 (8), 469 (30), 468 (100; M^+), 453 (15; M– CH_3), 425 (5), 408 (15; M–60), 393 (13), 358 (14), 298 (12), 276 (17), 249 (20), 229 (11), 218 (38), 204 (36), 189 (61), 43 (63).

3.) Isolierung von 14 α -Stigmast-5-en-3 β -ol (3)

7 kg zerkleinerte Rinde von *Albizzia zygia* werden mit CHCl_3 extrahiert und der Trockenrückstand (30 g) an Kieselgel (55 \times 7 cm) mit Benzol/Aceton (95/5) à 8 ml fraktioniert. Der Rückstand der

Fractionen 346–395 (840 mg) wird erneut sc über Kieselgel getrennt (43 × 4,5 cm, Benzol/Aceton (95/5) 16-ml-Fractionen). Anschließend wird der Rückstand der Fractionen 66–120 (345 mg) mit CHCl_3 an Kieselgel (30 × 1,6 cm) in Fractionen à 2 ml getrennt. Die Fractionen 61–175 (90 mg) enthalten **3**, welches nur noch geringe Mengen **5** enthält. Der letzte Reinigungsschritt gelingt mit 40 mg dieses Rohproduktes an einer Kieselgel-Fertigsäule mit Benzol/Aceton (9/1) (3-ml-Fractionen). Die Fractionen 175–190 ergeben 25 mg **3**. Schmp.: 139–140° (EtOH), Lit.¹¹⁾ 137,5–138°; $[\alpha]_D^{23}$ –33,6°, Lit.¹¹⁾ $[\alpha]_D^{31}$ –34,34°.

IR (KBr): 3400, 1050 (OH); 1660, 830, 790 (Δ 5); Lit.¹¹⁾: 3440, 1053; 1665, 834, 797 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm), in () Lit.^{11,20)} = 0,69 (0,69 s; CH_3 –13), 1,01 (1,01 s; CH_3 –10), 1,56 (1,54 s; OH–3), 3,5 (3,5 m; H3), 5,36 (5,4 m; $^H > \text{C}=\text{C} < ^H$). MS (70 eV, m/e (%)): 417 (3), 416 (10), 415 (15), 414 (46; M^+), 413 (15), 412 (38), 399 (14; M– CH_3), 396 (16; M– H_2O), 381 (11; M– CH_3 – H_2O), 369 (10), 351 (10), 329 (12), 314 (8), 303 (19), 300 (19), 273 (20; M-Seitenkette), 271 (21), 255 (33; M-Seitenkette– H_2O), 231 (11), 213 (20), 55 (100).

4.) 14 α -Stigmast-5-en-3 β -ol acetat (4)

Analog 2.) erhält man aus 20 mg **3** 17 mg **4**. Schmp.: 126–127°, Lit.¹¹⁾: 127–129°; $[\alpha]_D^{23}$ –35,8°, Lit.¹¹⁾: $[\alpha]_D^{30}$ –39,90°. IR (KBr): 1730 (C=O); 1260, 1040 (C–O–C); Lit.¹¹⁾: 1727; 1255, 1039 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 2,00 (s; OAc).

5.) Isolierung von 5 α -Stigmast-7,22-dien-3 β -ol (5)

Der Rückstand der Fractionen 416–500 (878 mg der 1. sc-Trennung des Albizzia-Extraktes nach 3.)) wird erneut an Kieselgel (62 × 3 cm) mit CHCl_3 à 8 ml aufgetrennt. Anschließend werden 152 mg des Trockenrückstandes der Fractionen 300–520 (298 mg) an einer Kieselgel-Fertigsäule mit Benzol/Aceton 9/1 à 3 ml fraktioniert. Die Fractionen 221–250 ergeben nach Umkristallisation 128 mg farbloses, kristallines **5**. Schmp.: 164° (EtOH), Lit.²¹⁾: 163–165°; $[\alpha]_D^{23}$ +2,8, Lit.²¹⁾: $[\alpha]_D^{27}$ –5°; IR (KBr): 3400, 1040 (OH); 1655, 960 (C=C trans); 840, 790 cm^{-1} (Δ 7). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm), in () Lit.²²⁾ (100 MHz) = 0,55 (0,547 s; CH_3 –13), 0,80 (0,800 s; CH_3 –10), 3,6 (m; H3), 5,1 (m; 2 H Δ 22 und 1 H Δ 7). MS (70 eV, m/e (%)): 417 (3), 416 (8), 415 (9), 414 (22), 413 (10), 412 (28; M^+), 399 (6), 397 (11; M– CH_3), 369 (12), 353 (5), 300 (11), 273 (24), 271 (48), 255 (23), 246 (12), 231 (10), 229 (12), 215 (10), 213 (10), 55 (100).

6.) 5 α -Stigmast-7,22-dien-3 β -ol acetat (6)

Analog 2.) erhält man aus 50 mg **5** 43 mg **6**. Schmp.: 169–171°, Lit.²¹⁾: 173–174°; $[\alpha]_D^{23}$ –3,6°, Lit.²¹⁾: $[\alpha]_D^{22}$ +3,8°. IR (KBr): 1730 (C=O); 1240 und 1020 cm^{-1} (C–O–C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0,55 (s; CH_3 –13), 0,82 (s; CH_3 –10), 2,01 (s; OAc), 4,66 (m; H3), 5,1 (m; 2 H Δ 22 und 1 H Δ 7). MS (70 eV, m/e (%)): 458 (5), 457 (8), 456 (28), 455 (12), 454 (37; M^+), 441 (4), 439 (10; M– CH_3), 411 (18), 315 (19), 313 (80), 257 (13), 255 (58), 81 (100).

Katalytische Hydrierung von 5

79 mg **5** werden in 10 ml Eisessig und 2 ml Ethylacetat gelöst und in einer Marhan-Apparatur mit 50 mg Adams-Katalysator bei 30° hydriert. Nach 25 min. ist die H_2 -Aufnahme beendet. Die Mischung wird i. Vak. bei 40° eingeeengt, wobei das Hydrierungsprodukt kristallin ausfällt. Der Rückstand mit dem Katalysator wird mit H_2O auf ein Faltenfilter gespült; nach Waschen mit reichlich H_2O wird das kristalline Produkt mit CHCl_3 vom Filter gelöst und sc über Kieselgel (30 × 1,7 cm) mit frisch dest. CHCl_3 in Fractionen à 8 ml gereinigt. Der Rückstand der vereinigten Fractionen 26–50 ergibt farbloses, kristallines Gemisch **7** und **8**, Schmelzintervall: 105–110° (EtOH).

IR (KBr): 3400, 1040 cm^{-1} (OH). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 0,65 (s), 0,68 (s), 0,79 (s), 0,84 (s), 3,57 (m). MS (70 eV, m/e (%): 417 (10), 416 (42), 415 (26), 414 (86), 413 (2), 412 (13), 401 (20), 399 (31), 383 (10), 290 (11), 273 (19), 271 (10), 257 (9), 255 (13), 246 (12), 233 (69), 231 (50), 215 (78), 55 (100).

Literatur

- 1 Teil der Dissertation *T. Schoppa*, Bonn 1977.
- 2 A. Lipton, *J. Pharm. Pharmacol.* 1967, 792.
- 3 R. Tschesche und F.J. Kämmerer, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 724, 183 (1969).
- 4 W.T. Wakama, *Niger. J. Sci.* 1968, 2, 23.
- 5 I.P. Varshney, *Indian J. Chem.* 7, 446 (1969).
- 6 H. Budzikiewicz, J.M. Wilson und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3688 (1963).
- 7 J.M. Lehn und G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962, 1137.
- 8 E. Stahl, *Dünnschichtchromatographie*, S. 307 ff., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967.
- 9 M. Spiteller-Friedmann und G. Spiteller, *Org. Mass Spectrom.* 1, 231 (1968).
- 10 R.F. Zürcher, *Helv. Chim. Acta* 46, 2054 (1963).
- 11 T.C. Jain und C.M. Banks, *Can. J. Chem.* 46, 2325 (1968).
- 12 N.S. Bhacca und D.H. Williams, *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, Holden-Day, INC, San Francisco-London-Amsterdam 1964.
- 13 M. Tortelli und E. Jaffé, *Chem. Ztg.* 39, 14 (1915).
- 14 I. Rubinstein, L.J. Goad, A.D.H. Clague und L.J. Mulheirn, *Phytochemistry* 1976, 195.
- 15 W. Sucrow und A. Reimerdes, *Z. Naturforsch.* 1968, 42.
- 16 L. Zechmeister, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe* 30, 461 (1973).
- 17 K. Sheth, E. Bianchi, R. Wiedhoff und J.R. Cole, *J. Pharm. Sci.* 62, 139 (1973).
- 18 S. Seo, Y. Tomita und K. Tori, *Tetrahedron Lett.* 1975, 7.
- 19 R.G. Wilson und D.H. Williams, *Tetrahedron* 25, 155 (1969).
- 20 C.J. Pouchert und J.R. Campell, *The Aldrich Library of NMR Spectra*, Vol. X, 101.
- 21 C.R. Mitra und G. Mirsa, *Phytochemistry* 1968, 2173.
- 22 M.J. Thompson und S.R. Dutky, *Phytochemistry* 1972, 1781.

[Ph 235]