

K.E. Schulte, G. Rucker und U. Klewe*)

Einige Inhaltsstoffe der Rinde von *Cedrelopsis grevei* Baillon**)

Aus dem Institut für pharmazeutische Chemie der Westf. Wilhelms-Universität Münster
(Eingegangen am 27. Dezember 1972)

In der Rinde von *Cedrelopsis grevei* Baillon (Meliaceae bzw. Ptaeroxylaceae) wurden das 2,4-Dihydroxy-6-methoxy-3-formylacetophenon (1) sowie ein α , β -ungesättigtes Keton noch unbekannter Struktur isoliert. Mit Natronlauge konnten aus dem Petroläther-Extrakt Alloevodionol (3), ein Dialkoxy-Derivat des Aesculetins (4), das 2,4-Dihydroxy-4-methoxyacetophenon (5) und das 2-(2'-Hydroxyisopropyl)-6-hydroxy-4-methoxy-7-acetylcoumaran (6) abgetrennt werden. Aus der Neutralfraktion des Petroläther-Extraktes ließen sich β -Amyrin, Lupeol und β -Sitosterin isolieren. Mit Äthanol konnte Quercetin abgetrennt werden. Anhaltspunkte für das Vorkommen von Alkaloiden in der Droge haben sich nicht finden lassen.

Some Constituents of the Bark of *Cedrelopsis Grevei* Baillon

2,4-Dihydroxy-6-methoxy-3-formylacetophenone (1) as well as an α , β -unsaturated ketone of unknown structure were isolated from the bark of *Cedrelopsis grevei* Baillon (Meliaceae or Ptaeroxylaceae). Alloevodionol (3), a dialkoxy-derivative of Aesculetin (4), the 2,6-dihydroxy-4-methoxy-acetophenone (5) and the 2-(2'-hydroxyisopropyl)-6-hydroxy-4-methoxy-7-acetylcoumaran (6) were separated by sodium hydroxide extraction from the petroleum ether extract. β -Amyrin, lupeol and β -sitosterol could be isolated from the neutral fraction of the petroleum ether extract. Quercetin could be separated by ethanol extraction. No evidence was found for the presence of alkaloids in the drug.

Die Rinde der auf Madagaskar beheimateten Pflanze *Cedrelopsis grevei* Baillon (Meliaceae bzw. Ptaeroxylaceae)¹⁾ wird von den Eingeborenen der Insel therapeutisch verwendet²⁾. Über Inhaltsstoffe des Holzes der gleichen Pflanze erschien erst nach Abschluß dieser Untersuchungen eine Mitteilung³⁾.

Aus dem Petroläther-Extrakt der Rinde von *C. grevei* wurde mit dem Girard-T-Reagens⁴⁾ ein Stoffgemisch erhalten, aus dem dc zwei Verbindungen (1, 2) abgetrennt wurden. 1 mit der Summenformel $C_{10}H_{10}O_5$ (Schmp. 133 – 134°) zeigte

* Auszug aus der Dissertation, U. Klewe, Universität Münster 1971.

** XXVIII. Mitt.: Über Inhaltsstoffe von Arzneipflanzen. XXVII. Mitt.: K. E. Schulte, G. Rucker und E. Abdel Bary, Arch. Pharmaz. 306, 197 (1973).

1 J. F. Leroy, Journ. Agric. Trop. Bot. Appl., Vol. VI, S. 106 (1959).

2 M. L. Terrac, Thèse Doct. S. 71, Paris 1947.

3 F. M. Dean und M. L. Robinson, Phytochemistry 10, 3221 (1971).

4 A. Girard und G. Sandulesco, Helv. chim. Acta 19, 1095 (1936).

positive Farbreaktionen auf eine Aldehyd-Gruppe und eine phenolische OH-Gruppe⁵). Nach dem IR-Spektrum ist die letztere an einer resonanzstabilisierten Wasserstoffbrücke beteiligt [$\nu_{\text{OH}} = 3000 - 2500\text{w}$]⁷), die auch Carbonyl-Gruppen einschließt [$\nu_{\text{CO}} = 1625\text{s}$]. Das Vorliegen eines pentasubstituierten aromatischen Ringes ergibt sich aus dem IR-Spektrum, dem UV-Spektrum [$\lambda_{\text{max}} 268 \text{ nm}$] und dem NMR-Spektrum (Tab. 1) [$\delta = 5,92 \text{ ppm (s; 1H)}$]⁸). Hier liegen im tiefen Feld charakteristische Signale von mit D₂O austauschbaren Hydroxyl-Protonen bei $\delta = 14,95 \text{ (s; 1H)}$ und $14,54 \text{ (s; 1H)}$ sowie für ein Aldehyd-Proton bei $\delta = 10,02 \text{ (s; 1H)}$. Das Vorliegen eines Methylketons [$\delta = 2,70 \text{ (s; 3H)}$] und einer Methoxyl-Gruppe [$\delta = 3,80 \text{ (s; 3H)}$] ergibt sich ebenfalls aus dem NMR-Spektrum. Diese Ergebnisse sowie der Schmp. von **1** und seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons zeigen die Identität der Substanz mit dem 2,4-Dihydroxy-6-methoxy-3-formyl-acetophenon (**1**), das bisher nicht in der Natur aufgefunden wurde⁹). Die als gelbes Öl isolierte Substanz **2** (Mol.-Gew. 304, ms) ist nach den spektroskopischen Daten ein α - β -ungesättigtes Keton, welches noch eine Carboxymethyl-, eine Methoxy- und eine Isopropyl-Gruppe enthält. Die Struktur wurde nicht weiter abgeklärt.

Durch erschöpfende Extraktion des Petroläther-Extraktes mit 2n NaOH und Einleiten von CO₂ in die alkalische Lösung wurde ein weiteres Substanzgemisch isoliert, aus dem dc vier Stoffe (**3**, **4**, **5**, **6**) abgetrennt wurden. Die Substanz **3** (C₁₄H₁₆O₄; Schmp. 71 – 72°) zeigt in ihren spektroskopischen Daten (UV-, IR-, NMR-, Massenspektrum) Übereinstimmung mit dem Alloevodionol (7-Hydroxy-5-methoxy-8-acetyl-2,2-dimethylchromen). **3** konnte auch aus dem durch Wasserdampfdestillation aus der Droge isolierten ätherischen Öl*¹⁰) isoliert werden, dessen GC 23 Peaks aufwies**¹¹). Die Verbindung wurde bisher nur aus der australischen Rutacee *Medicosma cunninghamii* Hook isoliert^{10,11}).

Die Verbindung **4** (Schmp. 128 – 130°; Mol.-Gew. 274, ms) enthält, wie aus dem IR-Spektrum [$\nu = 1740 \text{ s, 1635 m, 1565 m, 1608 m, 1500 m}$] sowie dem UV-Spektrum [$\lambda_{\text{max}} 227, 253, 297, 340$; nach Zusatz von KOH: $\lambda_{\text{max}} 220, 269, 252$; nach Zusatz von KOH und 3stdg. Stehen im Licht $\lambda_{\text{max}} 225, 260, 282, 377$]

5 E. Stahl, Dünnschichtchromatographie, Springer-Verlag, Berlin 1967.

7 s=starke, m=mittelstarke, w=schwache Bande.

8 δ -Werte in CDCl₃ bezogen auf TMS als innerer Standard. In Klammern: integrierte Protonenzahlen. s=Singulett, d=Doublett, t=Triplet, m=Multiplet.

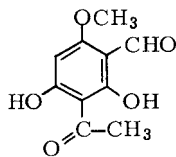
9 A. Robertson, W. B. Whalley und J. Yates, J. chem. Soc. (London) 1950. 3117.

10 M. D. Sutherland, Univ. Queensland Papers, Dept. Chem. 1, No. 35 (1949); ref. C. A. 44, 1230 (1968).

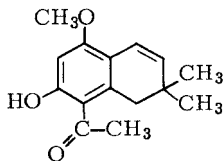
11 G. Cardillo, R. Cricchio und L. Merlini, Tetrahedron (London) 24, 4825 (1968).

* 1.7 % der trockenen Rinde: $n_{\text{D}}^{20} 1.5002$; $[\alpha]_{\text{D}}^{23} 8,9^\circ$; SZ (DAB 7) 2,13; VZ (DAB 7) 107,0.

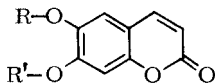
** Fraktometer F7 mit FID (Perkin-Elmer). Säule: Golay, 5000 mm lang; 0,25 mm ϕ Polypropylynglykol.



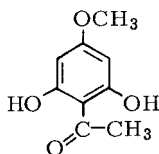
1



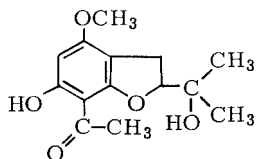
3



4; 7: R, R' = H



5




6

hervorgeht, das Grundgerüst des Aesculetins (7)¹². Damit in Einklang steht auch das NMR-Spektrum (Tab. 1). In 4 sind offenbar die beiden Hydroxyl-Gruppen von 7 veräthert, Hinweise auf die Natur der Substituenten lassen sich dem NMR-Spektrum entnehmen. So zeigt ein Signal bei 1,26 ppm (s; 6H) das Vorliegen zweier tertiärer Methyl-Gruppen. Eine Isopropenyl-Gruppe kann aus Signalen bei 1,85 ppm (s; 3H) und 5,17 ppm (m; 2H) gefolgert werden.

Eine dritte Verbindung 5 (C₉H₁₀O₄; Schmp. 139 – 140°) zeigt in ihrem IR-Spektrum chelatisierte phenolische OH-Gruppen [$\nu = 3600 - 2500$ s–m] neben einer Carbonyl-Gruppe [$\nu = 1650$ s]. Banden bei 1610 s und 1492 s cm⁻¹ zeigen einen aromatischen Grundkörper an. Aus der Acetylierung und einem Signal bei $\delta = 12,8$ ppm (s, 2H) im NMR-Spektrum (Tab. 1) lassen sich zwei OH-Gruppen ableiten, die in Nachbarstellung zu einer Acetyl-Gruppe [$\delta = 2,55$ ppm (s; 3H)] gebunden sind. Das Signal bei 3,71 ppm (s; 3H) läßt sich einer am Benzolring stehenden Methoxy-Gruppe zuordnen, während das Singulett bei $\delta = 5,93$ ppm (2H) zwei isolierten aromatischen Protonen mit gleicher chemischer Umgebung entspricht. Die so erhaltene Struktur eines 2,6-Dihydroxy-4-methoxyacetophenons

12 H. Böhme und T. Severin, Arch. Pharmaz. 290, 486 (1957).

Tabelle 1: Die Signale in den NMR-Spektren der Verbindungen 1, 3, 4, 5 und 6⁸⁾.

Verbindung	δ [ppm] für  -R					weitere Signale
	R = OH	R = CHO	R = H	R = OCH ₃	R = COCH ₃	
1	14,95 s (1H) 14,54 s (1H)	10,02 s (1H)	5,92 s (1H)	3,80 s (3H)	2,70 s (3H)	---
3	13,77 s (1H)	—	6,00 s (1H)	3,79 s (3H)	2,62 s (3H)	$\delta A = 5,40$ d(1H); $\delta B = 6,56$ d(1H); $J_{AB} = 10$ Hz (-CH=CH-C). 1,45 s (6H) C-(CH ₃) ₂ .
4	—	—	6,88 s (1H) 7,00 s (1H)	—	—	$\delta A = 6,28$ d(1H); $\delta B = 7,59$ d(1H); 5,17 m (2H) (C=CH ₂). 1,85 s (3H) (-CH ₃). 1,26 s (6H) (-CH ₃).
5	12,79 s (2H)	—	5,93 s (2H)	3,71 s (3H)	2,55 s (3H)	---
6	13,22 s (1H)	—	5,97 s (1H)	3,80 s (3H)	2,57 s (3H)	4,75 t (1H); 3,00 d (2H); (=CH-CH ₂ -). 1,81 s (1H) (OH). 1,33 s (3H) (CH ₃). 1,23 s (3H) (CH ₃).

ließ sich durch partielle Methylierung des 2,4,6-Trihydroxyacetophenons zur gleichen Verbindung absichern. **5** ist als alkalisches Spaltprodukt des Flavanon-Glykosids Sakuranin aus *Prunus*-Arten schon länger bekannt¹³⁾.

Die optisch aktive Verbindung **6** (C₁₄H₁₈O₅; Schmp. 105 – 107°) zeigt im IR-Spektrum neben einer nicht chelatisierten tertiären OH-Gruppe [ν OH = 3620 m] auch die für o-Hydroxyarylketone charakteristischen Banden [$\nu_{OH} = 3000 - 2500$ w, 1635 s]. Im NMR-Spektrum (Tab. 1) liegt das Signal der phenolischen OH-Gruppe bei $\delta = 13,2$ ppm (s; 1H), das der tertiären Hydroxyl-Gruppe bei $\delta = 1,8$ ppm (s; 1H). Allein das phenolische Hydroxyl läßt sich acetylieren. Signale für die am Benzol-Ring stehende Acetyl-Gruppe und eine Methoxyl-Gruppe erscheinen bei $\delta = 2,57$ ppm (s; 3H) bzw. $\delta = 3,80$ ppm (s; 3H). Ein aromatisches Proton bei $\delta = 5,97$ ppm (s) zeigt die Pentasubstitution des Benzolringes. Weitere Strukturelemente sind zwei tertiäre Methyl-Gruppen, die an ein C-Atom

13 Y. Asahina und J. Shinoda. J. pharmac. Soc. Japan 550, 1007 (1927); ref. C. 1928, 1672.

gebunden sind, das noch ein Sauerstoffatom trägt [$\delta = 1,23$ (s 3H), 1,33 ppm (s 3H)] sowie eine einem Sauerstoffatom benachbarte Methin-Gruppe $\delta = 4,75$ ppm (t) 1H und eine Methylen-Gruppe [$\delta = 3,0$ ppm (d, 2H)], die wegen der Übereinstimmung der Kopplungskonstanten ($J = 9$ Hz) benachbart sind. Dieses Strukturelement sollte an den Benzolring gebunden sein. Die Reihenfolge der Substituenten am Benzolring in 6 ergibt sich aus der Ausbildung eines Chelats zwischen Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppe und der Berechnung der chemischen Verschiebung des aromatischen Protons zu $\delta = 6,03$ ppm (gemessen 5,97 ppm)¹⁴). Die α -Stellung der 2-Hydroxyisopropyl-Gruppe folgt aus den δ -Werten der Protonen des Dihydrofuranringes.

In der nach Abtrennung der Carbonyl-Verbindung sowie der Phenole und Carbonsäuren aus dem Petroläther-Extrakt verbleibenden Rest-Fraktion ließ sich eine einheitlich erscheinende Substanz abtrennen. Sie erwies sich bei der DC an mit Silbernitrat imprägniertem Kieselgel als ein Gemisch aus β -Amyrin¹⁵) und Lupeol¹⁶); diese beiden Triterpenalkohole wurden bisher in Meliaceen noch nicht nachgewiesen. Aus dem gleichen Extrakt wurde auch β -Sitosterin¹⁷) isoliert. In einem Äthanol-Extrakt der Rinde von *C. grevei* wurde Quercetin nachgewiesen. Anhaltspunkte für das Vorkommen von Alkaloiden, die Pernet und Meyer^{18,21}) auf Grund pc Analysen vermuteten, haben sich bei unseren Untersuchungen nicht finden lassen²²).

Beschreibung der Versuche

Geräte: UV-Spektralphotometer DMR 21 (Zeiss); IR-Spektrometer 457 (Perkin-Elmer); NMR-Spektrometer HA 100 (Varian)*); Massenspektrometer RMU-6D (Perkin-Elmer)**). Die Schmp. (unkorrigiert) wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt. DC (0,5 mm) wenn nicht anders angegeben: Kieselgel PF₂₅₄; Detektion: Anisaldehyd/H₂SO₄⁵). Sc: Kieselgel 0,05 – 0,2 mm (Merck).

- 14 H. B. Evans, Jr., A. R. Tarpley und J. H. Goldstein: J. physic. Chem. 72, 2552 (1968).
- 15 T. G. Halsall, R. T. Aplin, A. Pattern of Development in the Chemistry of Pentacyclic Triterpenes in L. Zechmeister: Fortschritte der Chemie org. Naturstoffe, Bd. XXII, S. 153, Springer-Verlag, Wien 1964.
- 16 J. Simonsen, W. C. J. Ross, The Terpenes, Bd. IV, S. 331, University Press Cambridge, 1957.
- 17 W. Karrer, Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe, Birkhäuser-Verlag, Basel 1958.
- 18 G. Meyer und R. Pernet, Le Naturaliste Malgache 9, 203 (1957).
- 19 L. Courchet, Annales de l'Institut colonial Marseille, 2e série, IV, S. 37 – 57, 63, Marseille 1906.
- 20 T. J. Mabry, K. R. Markham, M. B. Thomas, The Systematic Identification of Flavonoids, S. 41, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1970.
- 21 G. Meyer und R. Pernet, Arch. Inst. Pasteur, Tananarive, 1955, 33.
- 22 N. R. Farnsworth, N. A. Pilewski und F. J. Draus, Lloydia 25, 321 (1962).

* Herrn Dr. Köppelmann, Organisch-chemisches Institut der Universität Münster danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

** Feste Substanzen wurden direkt in die Ionenquelle (70 eV, 200°) eingeführt.

Petroläther-Extrakt

10 kg der lufttrockenen, grob zerkleinerten Droge***) wurden bei Raum-Temp. erschöpfend mit Petroläther (Kp. 30 – 40°) ausgezogen und der Extrakt eingedampft. Dunkelbraune Masse. Ausbeute: 400 g (4%). SZ (DAB):20; VZ (DAB): 57.

Abtrennung der Carbonyl-Verbindungen

370 g des Petroläther-Extraktes wurden mit 260 g Girard-T-Reagens umgesetzt⁴⁾. Braunrotes, dickflüssiges Öl. Ausbeute: 4,2 g (0,042%). DC: Fließmittel Benzol, 4 x entwickelt. RF = 0,04; 0,08; 0,12; 0,19; 0,24; 0,33; 0,39; 0,51; 0,57; 0,64; 0,67; 0,73; 0,78; 0,83; 0,89.

2,4-Dihydroxy-6-methoxy-3-formylacetophenon (1)

Der Fleck mit RF = 0,67 der Carbonyl-Verbindungen wurde schichtchromatographisch abgetrennt (Benzol, 4 x entwickelt) und dc in Hexan-Essigester (85/15) gereinigt (RF = 0,31). Farblose Kristalle. Ausbeute 19 mg Schmp. 133 – 134° (Methanol).

UV (Methanol) λ_{\max} (log ϵ) · 268 (4,51); 296 (4,16); 330 (3,60) nm; nach Zusatz von KOH: 215 (4,06); 283 (4,35); 314 (4,24).

IR (CCl₄): 300 – 2500 s (chelatisiertes OH); 2860 w (OCH₃); 1625 s (O = C–C=C-); 1590 m, 1492 w (Aromat) cm⁻¹.

NMR: Tab. 1

MS: m/e(%) 210(100); 196(7); 195(65); 194(5); 193(42); 192(10); 191(6); 183(3); 182(27); 181(50); 177(3); 167(6); 165(4); 163(8); 154(4); 153(43); 152(42); 149(10); 139(3); 137(4); 136(5); 135(13); 134(11); 125(4); 124(6); 123(3); 110(4); 111(6); 109(4); 108(4); 107(9); 106(10); 97(4); 96(4); 95(8); 93(4); 91(4); 85(3); 83(3); 79(5); 78(3); 77(4); 69(20); 68(4); 67(8); 66(5); 65(4); 64(2); 55 (8); 54(3); 53(9); 52(4); 51(7); 43(20); 41(4); 39(10); 38(3).

C ₁₀ H ₁₀ O ₅ (210,2)	Ber.: C 57,1	H 4,8
	Gef.: C 57,9	H 5,0

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 290 – 292° (Eisessig). UV (Methanol) λ_{\max} (log ϵ): 258 (3,67); 297 (2,95) nm. Mol.-Gew. 304 (ms).

C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₈ (390,3)	Ber.: C 49,23	H 3,62	N 14,32
	Gef.: C 48,65	H 4,04	N 14,03

Verbindung 2

Der Fleck mit RF = 0,57 der Carbonyl-Verbindungen wurde durch präp. DC abgetrennt und dc mit Äther gereinigt. Gelbes Öl. Ausbeute 11 mg.

UV (Methanol) λ_{\max} (log ϵ): 258 (3,67); 297 (2,95) nm.

IR (CCl₄): 2965 s, 2935 s, 2880 m (C–H); 1735 s (CH₃-CO-O-); 1688 s (C=O); 1610 s (C=C-) cm⁻¹.

MS: m/e (%) 304(M⁺;1); 244(17); 223(7); 219(17); 218(7); 205(11); 203(18); 202(23); 194(9); 193(28); 189(10); 175(8); 167(8); 163(8); 161(20); 160(37); 159(57); 158(14); 153(11); 150(17); 149(100); 145(14); 141(11); 135(8); 132(10); 131(26); 128(14); 127(8);

*** Die Droge wurde von einem deutschen Missionar, Herrn Pater Ober aus Madagaskar beschafft. Sie wurde nach der Literatur¹⁹⁾ und durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert. Für die Beschaffung des authentischen Vergleichsmaterials danken wir Herrn Dr. Werner, Institut für pharmazeutische Chemie Münster und Dr. Y. Conan, Faculté des Sciences de Tananarive, Madagaskar.

125(14); 121(10); 119(9); 116(13); 115(20); 113(9); 111(10); 109(11); 105(13); 104(11); 98(9); 97(10); 95(12); 93(12); 91(21); 85(15); 83(16); 81(10); 79(14); 77(16); 76(12); 72(9); 71(16); 69(20); 68(19); 67(14); 65(13); 64(8); 57(60); 55(14); 53(12); 44(92); 43(54); 42(11); 41(59); 40(8); 39(24); 36(11); 31(43).

Abtrennung der "Phenol-Fraktion"

Der nach Abtrennung der Carbonyl-Verbindungen verbleibende Extrakt wurde in Äther aufgenommen und die Lösung nacheinander mit NaHCO_3 -Lösung (5 %) und 2n NaOH extrahiert. Der NaOH-Extrakt wurde durch Einleiten von CO_2 auf pH 7,5 – 8 gebracht, ausgeäthert und die Ätherphase nach Trocknen über Na_2SO_4 eingedampft. Dickflüssiges Öl. Ausbeute 3,1 g (0,031 %). DC: Hexan/Essigester (6/3): RF = 0,04; 0,08; 0,16; 0,20; 0,25; 0,29; 0,32; 0,37; 0,43; 0,49; 0,53; 0,58; 0,65; 0,71; 0,79; 0,91.

7-Hydroxy-5-methoxy-8-acetyl-2,2-dimethylchromen (*Alloevodionol*, 3)

a) Der Fleck mit RF = 0,79 der "Phenol-Fraktion" wurde durch präp. DC (Hexan/Essigester 7/3) abgetrennt.

b) Aus 10,0 g des ätherischen Öls wurde der Fleck mit RF = 0,47 durch präp. DC (Hexan/Essigester 85/15) abgetrennt und zweimal dc gereinigt (RF = 0,87 Benzol/Methanol 9/1 bzw. RF = 0,44 Hexan/Essigester 9/1). Gelbe Kristalle. Ausbeute 0,19 g (0,038 %). Schmp. 71 – 72° (Methanol).

UV (Methanol) λ_{max} (log ϵ): 220 (4,20); 277 (4,49); 354 (3,44) nm. IR (KBr): 3000 – 2500 w (chelatisiertes OH); 2860 w (OCH_3); 1640 s ($\text{O}=\text{C}=\text{C}$); 1610, 1585 s, 1492 w (Aromat); 1470 m (CH_3); 1385 m cm^{-1} .

NMR: Tab. 1

MS: m/e (%) 248 (M^+ ; 20); 234(19); 233(100); 215(16); 203(7); 200(9); 176(4); 175(3); 172(4); 147(5); 109(8); 105(3); 103(3); 91(7); 79(5); 77(8); 69(9); 53(3); 51(3), 43(20); 41(5); 39(5).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (243,3)

Ber.: C 67,73 H 6,50

Gef.: C 66,85 H 6,54

Verbindung 4

Analog 3 (a) aus dem Fleck mit RF = 0,53 und dc-Reinigung mit Benzol/Methanol (9/1). Farblose Kristalle. Ausbeute 9 mg. Schmp. 128 – 130° (Methanol).

UV (Methanol) λ_{max} (log ϵ): 227(4,27); 253(3,79); 297(3,92); 340(40,1) nm; (nach Zusatz von KOH: 220(3,99); 269(4,07); 353(3,96) nm; nach Zusatz von KOH und 3stdg. Stehen im Licht: 225(4,07); 260(4,01); 282(4,00); 377(4,00) nm.

IR (CCl_4): 2970 m, 2930 m-s und 2860 m-s (C-H); 1740 s (C=O); 1635 m, 1565 m ($-\text{C}=\text{C}-$; α -Pyronring); 1608 m, 1500 m, 1455 m (Aryl); 1380 m (CH_3); 875 m ($=\text{CH}_2$) cm^{-1} .

NMR: Tab. 1.

MS: m/e(%) 274(M^+ ;5); 259(1); 245(10); 244(64); 229(3); 217(3); 216(3); 215(10); 200(3); 189(20); 178(3); 177(9); 162(3); 161(3); 150(3); 149(4); 148(15); 121(5); 120(2); 113(4); 110(4); 95(4); 92(13); 82(7); 79(19); 69(21); 68(100); 67(37); 66(4); 67(5); 64(6); 57(5); 55(5); 53(19); 51(18); 50(7); 43(7); 42(4); 41(19); 40(8); 39(16); 38(2); 29(4); 28(3); 27(8).

2,6-Dihydroxy-4-methoxy-acetophenon (5)

a) Analog 3 (a) aus dem Fleck mit RF = 0,43 und dc Reinigung mit Benzol/Methanol (9/1). Farblose Kristalle. Ausbeute 40 mg. b) 5,04 g (0,03 Mol) 2,4,6-Trihydroxyacetophenon wur-

den mit 1,7 g (0,04 Mol) Diazomethan in 90 ml Äther 24 Std. bei 0° und 24 Std. bei Raum-Temp. stehengelassen. Dann wurde zweimal mit je 100 ml NaHCO₃-Lösung (5 %) und elfmal mit je 100 ml Na₂CO₃-Lösung (5 %) extrahiert und die wäßrigen Auszüge mit HCl auf pH 1 – 3 angesäuert. Die Niederschläge aus der 6.–10. Ausschüttlung ergaben farblose Kristalle. Ausbeute 0,4 g (7,5 %). Schmp. 139 – 140° (Wasser).

UV (Methanol) λ_{\max} (log ϵ): 226 (4,27); 248(4,33); 323(3,56) nm. IR (CHCl₃):

3600 – 2500 s-m (chelatisiertes OH); 2860 w (OCH₃); 1650 s (O=C-C=C-); 1610 s, 1492 s (Aromat) cm⁻¹.

NMR: Tab. 1.

MS: m/e (%) 182(M⁺;37); 168(9); 167(100); 153(3); 139(2); 138(2); 135(4); 124(2); 121(2); 111(6); 96(3); 95(5); 93(2); 79(4); 77(2); 69(10); 68(5); 67(8); 66(3); 65(2); 59(3); 55(5); 53(6); 51(5); 43(15); 42(3); 39(7); 38(2); 31(6).

Acetat:

20 mg (0,11 mMol) 5 wurden mit 2 ml Acetanhydrid acetyliert und nach der üblichen Aufarbeitung das Reaktionsprodukt dc gereinigt (Benzol/Methanol 9/1). RF = 0,50 ergab farblose Kristalle. Schmp. 75 – 76° (Benzol/Petroläther). UV (Methanol) λ_{\max} (log ϵ): 317(3,00); 262(4,06); 215(4,26) nm.

IR (CCl₄): 3020 – 2950 w (CH-); 2860 w (OCH₃); 1770 (Acetat); 1695 s (C=O); 1630 s, 1575 m (Aromat).

C₁₃H₁₄O₆

Ber.: C 58,64

H 5,30

Mol.-Gew. 266,3

Gef.: C 58,13

H 5,42

Mol.-Gew. 266 (ms)

2-(2'-Hydroxyisopropyl)-6-hydroxy-4-methoxy-7-acetyl-cumaran (6)

Analog 3 (a) aus RF = 0,37 und dc Reinigung mit Benzol/Methanol (9/1). Farblose Kristalle. Ausbeute 59 mg. Schmp. 105 – 107°. [α]_D²³ +9,2° (CHCl₃; c=1,24).

UV (Methanol) λ_{\max} (log ϵ): 218(4,09); 229(4,10); 284(4,23); 337(3,44) nm.

IR (CHCl₃): 3620 m (tert. OH); 3040 – 2500 w (CH u. chelatisiertes OH); 2860 w (OCH₃); 1635 s (O=C-C=C); 1605 s, 1510 w; 1450 m (Aromat); 1380 s, 1160 m, 1145 w (geminal. Dimethyl) cm⁻¹.

NMR: Tab. 1.

MS: m/e (%) 266(90); 251(16); 244(7); 233(43); 209(16); 208(85); 207(93); 206(8); 196(9); 195(68); 194(12); 193(100); 191(21); 189(6); 181(8); 180(38); 179(45); 178(4); 177(22); 176(4); 167(10); 165(23); 164(5); 163(6); 161(9); 151(14); 150(9); 149(11); 147(12); 137(19); 136(4); 135(7); 122(4); 121(10); 120(4); 119(5); 109(9); 108(5); 107(9); 105(4); 95(6); 93(9); 92(5); 91(12); 81(6); 79(11); 78(7); 77(17); 72(6); 69(23); 67(10); 65(12); 63(5); 59(65); 57(9); 55(11); 53(12); 52(7); 51(10); 45(6); 43(96); 41(16); 39(13); 31(18).

C₁₄H₁₈O₅ (266,3)

Ber.: C 63,14

H 6,81

Gef.: C 62,78

H 7,02

Acetat: 11 mg (0,04 mMol) 6 wurden wie 5 acetyliert. RF = 0,29 ergab eine Flüssigkeit. Mol.-Gew. 308 (ms).

β -Amyrin¹⁵⁾

50 g der nach Abtrennung der Carbonyl-Verbindungen, Phenole und Carbonsäuren aus dem Petroläther-Extrakt verbliebenen Rest-Fraktion wurde sc (Durchmesser 7 cm, Höhe 150 cm) mit Benzol/Essigester 85 / 15 aufgetrennt. Die Fraktionen mit RF = 0,37 bis 0,62 ergaben 3,13 g eines Substanzgemisches, das dc (Kieselgel G mit 15 % AgNO₃; CHCl₃) aufgetrennt

wurde. RF = 0,46 ergab farblose Kristalle. Schmp. 200 – 201° (CHCl₃). $[\alpha]_D^{23} + 90,2^\circ$ (CHCl₃; c=3). Die UV-, IR-, NMR- und Massenspektren sind mit denjenigen von β -Amyrin identisch¹⁵). Acetat¹⁵): Schmp. 239 – 240° (Methanol). $[\alpha]_D^{23} + 86^\circ$ (CHCl₃; c= 1,5).

Lupeol¹⁶)

Wie β -Amyrin. RF = 0,28 ergab farblose Kristalle. Schmp. 214 – 215° (CHCl₃). $[\alpha]_D^{23} + 30^\circ$ (CHCl₃; c= 1,5). Die UV-, IR-, NMR- und Massenspektren sind mit denjenigen von Lupeol identisch¹⁶). Acetat¹⁶): Schmp. 219° (Methanol). $[\alpha]_D^{23} + 49^\circ$ (CHCl₃; c= 1,5).

β -Sitosterin¹⁷)

Die Fraktionen mit RF = 0,29 der sc Trennung der Rest-Fraktion des Petroläther-Extraktes ergaben 5,3 g eines Substanzgemisches, das dc (Benzol/Methanol 9/1) getrennt wurde. RF = 0,37 ergab farblose Kristalle. Schmp. 138 – 139° (CH₃OH). $[\alpha]_D^{23} - 35^\circ$ (CHCl₃; c= 3). Acetat: Schmp. 125 – 127° (CH₃OH). $[\alpha]_D^{23} - 38,1^\circ$.

Quercetin¹⁷)

1 kg der mit Petroläther und Äther (23,4 g Extrakt) ausgezogenen Rinde wurde erschöpfend mit Äthanol extrahiert. Nach Eindampfen erhielt man einen dunkelbraunen, dickflüssigen Extrakt. Ausbeute 35 g (3,5 %). Der Extrakt wurde mit Wasser ausgekocht, die wäßrige Lösung mit HCl auf pH 1 gebracht und nach einwöchigem Stehen (– 6°) abfiltriert. Das Filtrat wurde ausgeäthert, nach dem Trocknen eingedampft und der Rückstand (2,7 g) dc aufgetrennt (GF₂₅₄ Toluol/Aceton/CHCl₃ 30/35/25). RF = 0,45 ergab gelbliche Kristalle. Schmp. 298 – 301° (H₂O). Quercetin wurde UV-spektroskopisch²⁰) und durch das IR- und Massenspektrum identifiziert.

Untersuchung der Rinde von *C. grevei* auf Alkaloide

- a) ²¹) 1 kg der grob zerkleinerten Droge wurde mit 2 l kochendem Alkohol extrahiert, der Extrakt eingedampft und der Rückstand mit H₂O ausgekocht. Die wäßrige Lösung wurde mit Essigester und Aceton erschöpfend extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 2n HCl aufgenommen, die Lösung alkalisiert und mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach Waschen, Trocknen und Eindampfen hinterblieb ein brauner Rückstand (4,9 g).
- b) 100 g Droge wurden mit 500 ml weinsäurehaltigem Äthanol zweimal 30 Min. unter Rückfluß gekocht, die Extrakte i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit H₂O ausgekocht, und die wäßrige Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert. Die wäßrige Phase wurde durch Zusatz von Na₂CO₃ auf pH 10 gebracht und erneut ausgeäthert. Nach Waschen und Trocknen wurde die Ätherphase zu einem rotbraunen Rückstand (1,2 g) eingedampft.
- c) Die bei b) erhaltene alkalische Lösung wurde mit HCl neutralisiert, mit konz. NH₃ auf pH 8 – 9 gebracht, mit CHCl₃ ausgezogen und die organische Phase nach dem Trocknen eingedampft (0,8 g).
- d) 100 g Droge wurden mit Na₂CO₃-Lösung (5 %) durchfeuchtet und nach 24 Std. Stehen mit CHCl₃ extrahiert. Nach Trocknen und Eindampfen hinterblieben 1,4 g brauner Rückstand. Der Äthanol-Extrakt und die Auszüge a) – d) zeigten im PC (2043 b, Schleicher und Schüll; 2 Fließmittel)¹⁸) und im DC (GF₂₅₄ in drei Fließmitteln)⁵) Flecke, die sich zwar mit Dragendorff-Reagens nicht aber mit Kaliumjodoplatinat anfärben ließen²²).