

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, XXXIII¹⁾

Über die Inhaltsstoffe von *Hermas villosa* Thunb.

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 9. Januar 1974

Die Wurzeln der südafrikanischen Umbellifere *Hermas villosa* Thunb. enthalten 4 Diterpensäuren: *cis*- und *trans*-Communic-Säure (**1** und **2**) sowie zwei weitere *cis,trans*-isomere Säuren (**5** und **6**) mit äquatorialer Säurefunktion.

Naturally Occuring Terpene Derivatives, XXXIII¹⁾

On the Constituents of *Hermas villosa* Thunb.

The roots of the Southafrican Umbelliferae *Hermas villosa* Thunb. contain 4 diterpenic acids: *cis*- and *trans*-Communic acid and two further *cis,trans*-isomeric acids with equatorial acid functions.

Hermas villosa Thunb. (Fam. Umbelliferae, Unterfam. Hydrocotyloideae, Tribus Mulinaceae, Subtribus Asteriscinae) ist bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Die Wurzeln enthalten in relativ hoher Menge ein schwer trennbares Gemisch von Diterpensäuren.

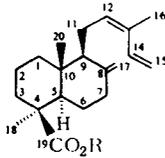
Durch Chromatographie an Kieselgel erhält man zwei Fraktionen, bei denen es sich jedoch, wie die NMR-Spektren zeigen, jeweils um ein Gemisch von *cis,trans*-Isomeren handelt. UV- und NMR-Spektren lassen erkennen, daß die Gruppierung $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ in allen vier Säuren vorliegt, während die Massenspektren zeigen, daß es sich um isomere Diterpene der Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ handelt. Nach Veresterung mit Diazomethan lassen sich die *cis,trans*-Isomeren an Kieselgel, das mit Silbernitrat imprägniert ist, trennen. Die Ester aus den etwas weniger polaren Säuren sind in allen Eigenschaften identisch mit denen von *cis*- und *trans*-„Communic Acid“ (**1** und **2**), die beide aus *Agathis australis* (Lamb. ex Don) Steud. isoliert wurden²⁾, während das *trans*-Isomere zuerst aus *Juniperus Communis* L.³⁾ erhalten wurde. Die absolute Konfiguration ist durch Abbau zu Verbindungen bekannter Konfiguration gesichert³⁾.

Die Ester aus den etwas stärker polaren Säuren sind ebenfalls rechtsdrehend und unterscheiden sich in den NMR-Spektren charakteristisch von denen von **3** und **4** (s. Tabelle). Das bei **3** und **4** sehr hoch liegende Singulett bei τ 9.45 wird nach τ 9.23

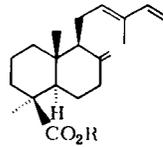
¹⁾ XXXII. Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero. Chem. Ber. 107, 1409 (1974), vorstehend.

²⁾ B. R. Thomas, Acta Chem. Scand. 20, 1074 (1966).

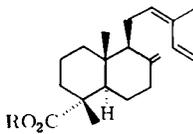
³⁾ V. P. Arya, H. Erdtman und T. Kubota, Tetrahedron 16, 255 (1961).



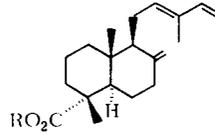
- 1: R = H
3: R = CH₃



- 2: R = H
4: R = CH₃



- 5: R = H
7: R = CH₃



- 6: R = H
8: R = CH₃

NMR-Daten der Methylester 3, 4, 7 und 8 in CCl₄
(τ -Werte, TMS als innerer Standard)

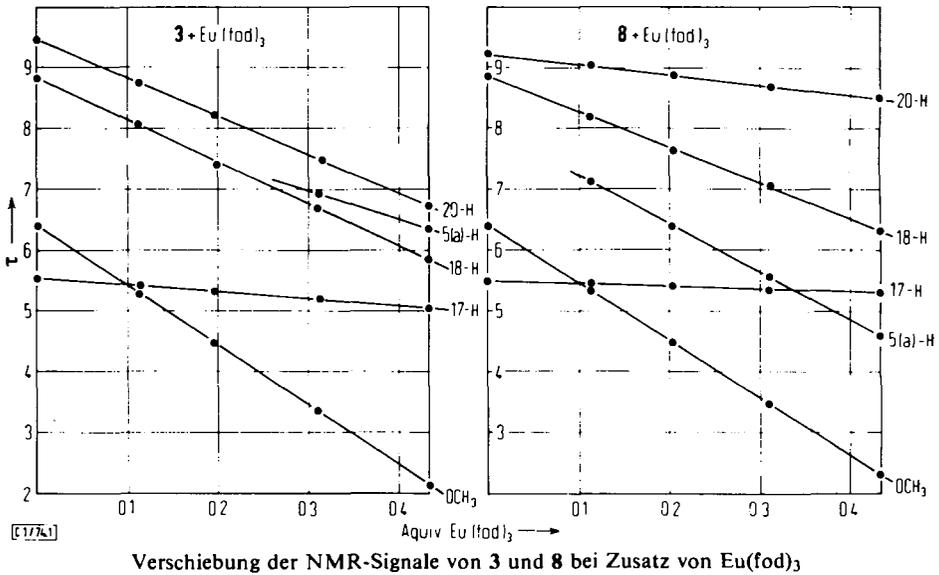
	3	4	7	8
20-H	s 9.45	s 9.45	s 9.23	s 9.23
OCH ₃	s 6.40	s 6.40	s 6.38	s 6.38
18-H	s 8.82	s 8.82	s 8.85	s 8.86
17-H	s(br) 5.53	s(br) 5.54	s(br) 5.51	s(br) 5.53
17-H	s(br) 5.18	s(br) 5.18	s(br) 5.19	s(br) 5.20
16-H	s(br) 8.24	s(br) 8.27	s(br) 8.23	s(br) 8.27
15 γ -H	d(br) 4.88 ^{a)}	d(br) 5.03 ^{a)}	d(br) 4.88 ^{a)}	d(br) 5.03 ^{a)}
15 ϵ -H	d(br) 4.97 ^{b)}	d(br) 5.18 ^{b)}	d(br) 4.96 ^{b)}	d(br) 5.18 ^{b)}
14-H	dd 3.29 ^{a, b)}	dd 3.76 ^{a, b)}	dd 3.27 ^{a, b)}	dd 3.76 ^{a, b)}
12-H	t(br) 4.73 ^{c)}	t(br) 4.67 ^{c)}	t(br) 4.73 ^{c)}	t(br) 4.67 ^{c)}

^{a)} $J = 17.5$ Hz; ^{b)} $J = 10.5$; ^{c)} $J = 6.4$.

verschoben, während sich die übrigen Signale nur wenig unterscheiden. In den IR-Spektren beobachtet man die für äquatoriale Estergruppen charakteristische Bande bei 1250 cm⁻¹, die in den axialen Estern 3 und 4 bei 1155 cm⁻¹ liegt⁴⁾. Demnach unterscheiden sich die beiden Paare offensichtlich nur durch die sterische Anordnung an C-4. Eine derartige Säure mit äquatorialer Carboxylgruppe und *cis*-Doppelbindung mit dem Namen „Oxid Acid“ ist aus der Leguminose *Daniella ogea* isoliert worden⁴⁾. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den angegebenen überein, allerdings handelt es sich um die Antipoden, da Oxid-Säure linksdrehend ist. Bei den beiden Diterpenen handelt es sich demnach um *cis*- und *trans*-(+)-Oxid-Säure (5 und 6). Zur endgültigen Sicherung der Konfiguration haben wir die NMR-Spektren der

⁴⁾ C. W. L. Bevan, D. E. V. Ekong und S. I. Okogun, J. Chem. Soc. 1968, 1063.

Ester **3** und **8** unter Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Shift-Reagenz untersucht. Erwartungsgemäß wird das Signal der 10-Methylgruppen bei den Estern **3** und **4** sehr viel stärker zu tieferem Feld verschoben als das entsprechende Signal bei **7** und **8** (s. Abb.).



Acetylenverbindungen waren nicht nachweisbar. Damit nimmt die Gattung *Hermas* eine gewisse Sonderstellung in der Unterfamilie *Hydrocotyloideae* ein, da die bisher untersuchten Vertreter stets Acetylenverbindungen ergaben. Die Eingruppierung der Gattung *Hermas* ist jedoch umstritten⁵⁾.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. J. Rourke, Botanical Garden Kirstenbosch, danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials.

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) und die Massenspektren mit dem Varian MAT 711 (Direkteinlaß) aufgenommen. Die Drehwerte bestimmte man im Perkin-Elmer-Polarimeter in CHCl_3 . Für die Säulenchromatographie (SC) benutzte man SiO_2 , das für die *cis,trans*-isomeren Ester mit AgNO_3 imprägniert wurde. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) verwandte man SiO_2 PF 254. Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (30–70°C) (= Ä/PÄ).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Hermas villosa Thunb.: 1 kg im September 1973 in Südafrika gesammelte frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man mit Ä und trennte den erhaltenen Extrakt durch SC. Mit Ä/PÄ (1:10) eluierte man 6.5 g **1** und **2** (Verh. ca. 1:2) und mit Ä/PÄ (1:1) 3.5 g **5** und **6** (Verh. ca. 1:2). Zur Trennung der Isomerenpaare veresterte man je 1 g **1/2** bzw. **5/6** in Äther mit Diazomethan und trennte die erhaltenen Ester durch SC an $\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3$. Mit Ä/PÄ (1:10) eluierte man jeweils zunächst das *cis*-Isomere (**3** bzw. **7**) (80 bzw. 85 mg) und nach einer Mischfraktion das *trans*-Isomere (**4** bzw. **8**) (150 bzw. 145 mg).

⁵⁾ A. Engler und K. Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig 1897.

cis-(+)-Oxid-Säure-methylester (7): Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.1 Torr (Badtemp., Kugelrohr). — UV: λ_{\max} = 230 nm (ϵ = 20500). — IR: CO₂R 1730, 1250; C=C 898, 907, 990, 1605, 1645, 3100 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 316.240 (ber. für C₂₁H₃₂O₂ 316.240).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+48.1} \frac{578}{+50.4} \frac{546}{+58.1} \frac{436}{+107.6} \frac{365 \text{ nm}}{+194^{\circ}} \quad (c = 0.079)$$

trans-(+)-Oxid-Säure-methylester (8): Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.1 Torr (Badtemp., Kugelrohr). — UV: λ_{\max} = 230 nm (ϵ = 26200). — IR: CO₂R 1730, 1250; C=C 900, 995, 1607, 1645, 3110 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 316.240 (ber. für C₂₁H₃₂O₂ 316.240).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+34.5} \frac{578}{+36.3} \frac{546}{+40.0} \frac{436}{+74.5} \frac{365 \text{ nm}}{+129.3^{\circ}} \quad (c = 0.251)$$

[1/74]