

Dieses auffällige Verhalten ist (zusammen mit den anderen spektralen Daten) ein wichtiges Indiz für das Vorliegen einer Isopropenyldihydrofuran-Partialstruktur [4, 7]. 3 schließlich zeigt in seinem Zerfall Parallelen zum Lunidinon [10] und verliert Me<sub>2</sub>COH (10%) und Me<sub>2</sub>C(OH)CO (100%).

#### EXPERIMENTELLES

1, 4 kg getrocknetes Pflanzenmaterial wurden bei Raumtemperatur erschopfend mit MeOH perkoliert, der Extrakt auf 1, 4 l eingeengt, mit dem gleichen Volumen H<sub>2</sub>O verdunnt und in kleinen Anteilen mit insgesamt 91 Benzol ausgeschüttelt. Nach Abdampfen der organischen Phase verblieben 65 g einer braungrüne, salbenartigen Masse, die an einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Saule (Brockmann II Aktivität, neutral) chromatographiert wurde. Die Elution erfolgte mit Petrolather, Petroläther-Benzol und Benzol-EtOAc-Gemischen Mit Petroläther-EtOAc (19:1) konnten folgende Alkalioide abgetrennt werden: Ptelefolidinmethyläther [Schmp. 134–6° (n-Hexan)]. Pteleolein (hellgelbes Öl) Pteleolin-methyläther (farbloses Öl), Skimianin [Schmp 179–80° (EtOH)] und Ptelefolidin [Schmp. 117–9° (n-Hexan)]. Alle genannten Alkalioide waren in DC, UV- und IR-Spektren identisch mit authentischen Proben Sterin-Gemisch mit Benzol-EtOAc (19:1) eluierbar Schmp. 139–41° (Aceton)

Die Benzol-EtOAc (7:3) Fraktionen enthielten die Alkalioide: Pteleflorin (1) (Pt/47); Schmp. 93–6° (n-Hexan-Benzol)  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ : 327, 316, (265 infl.), 247 u. 227 nm;  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH(H+)}}$ : 332, (275 infl.) u. 252 nm  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ : 2900, 1640, 1605, 1580, 1510, 1475, 1440, 1405, 1380, 1355, 1270, 1130, 1060, 1035, 960 cm<sup>-1</sup>. MS: 303 (M<sup>+</sup>, 100%), 285 (M<sup>+</sup>-18, 2%), 270 (M<sup>+</sup>-18-15, 10%). . 232 (M<sup>+</sup>-71, 72%), 231 (M<sup>+</sup>-72, 20%). Alle anderen Fragment-Ionen <20% (vgl. [8, 9]).

Lunidin-Ptelefolidin-Gemisch (Pt/39) Schmp. 151–3° (n-Hexan-Aceton).

Ptelefolidon (2) (Pt/40) Schmp. 152–4° (n-Hexan-Aceton)  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ : (325 infl.), 315 (295 infl.), (270 infl.), 247 u. 225 nm  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH(H+)}}$ : (345 infl.), 332 (300 infl.), 252 u. 218 nm  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ : 2900, 1640, 1590, 1560, 1510, 1470, 1440, 1380, 1300, 1260, 1210, 1175, 1070, 1040, 930, 900, 760 cm<sup>-1</sup>. NMR (DCCl<sub>3</sub>, δ ppm): 1.8 (3H br. s); 3.3 (3H m) 3.9 (3H s); 5.2 (2H m), 6.0 (2H s), 7.05 (1Hd, J 9 Hz) u 8.04 (1Hd, J 9 Hz) Zuordnung vgl [4] MS 283 (M<sup>+</sup>, 60%), 270 (M<sup>+</sup>-15, 100%) vgl. [4, 7]), alle anderen Fragment-Ionen <30%.

Ptelefolon Schmp. 69–71° (n-Hexan-Me<sub>2</sub>CO) in DC, UV- und IR-Spektren identisch mit auth. Ptelefolon

Hydroxy-Lunidinon (3) (Pt/38). Schmp. 202–5° (n-Hexan-Athylacetat)  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ : (330 infl.), 317, 265 u. 220 nm  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ : 3400, 2920, 1705, 1635, 1590, 1580, 1520, 1475 (usw) 1060, 820, 760 cm<sup>-1</sup> NMR (DCCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1.5 (6H br. s); 2.7 (2H s), 3.7 (3H s); 3.9 (3H s), 6.2 (2H s), 6.8 (1H, d, J 9 Hz) u 7.8 (1Hd, J 9 Hz). Zuordnung vgl [6] MS: 333 (M<sup>+</sup>, 29%) 274 (M<sup>+</sup>-59, 10%) 246 (M<sup>+</sup>-87, 100%).

#### REFERENCES

- Reisch, J., Szendrei, K., Minker, E., Novák I. und Papay, V. (1969) *Tetrahedron Letters* 3803
- Novák, I., Szendrei, K., Papay, V., Minker, E. und Kolta, M. (1970) *Herba Hungarica* 9, 23
- Reisch, J., Szendrei, K., Papay, V., Minker E. und Novák, I. (1970) *Tetrahedron Letters* 1945
- Reisch, J., Szendrei, K., Papay, V., Novák, I. und Minker, E. (1970) *Tetrahedron Letters* 3365.
- Reisch, J., Szendrei, K., Novák, I., Minker, E., Körösi, J. und Csédo, K. (1972) *Tetrahedron Letters* 449.
- Ruegger, A. und Stauffacher, D. (1963) *Helv Chim Acta* 46, 2329
- Reisch, J., Szendrei, K., Novák, I. und Minker, E. (1974) *Acta Pharm Hungarica* 44, 107.
- Werny, F. und Scheuer, P. J. (1963) *Tetrahedron* 19, 1293.
- Corral, R. A. und Orazi, O. O. (1965) *Tetrahedron* 21, 909.
- Szendrei, K., Petz, M., Novák, I., Reisch, J., Bailey, H. E und Bailey, V. L. (1974) *Herba Hungarica* 13, 49.

## EIN NEUES CYANGLYKOSID AUS HETERODENDRON OLEAEFOLIUM

WINFRIED HÜBEL und ADOLF NAHRSTEDT

Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität Freiburg/Br., Germany

(Received 7 May 1975)

**Key Word Index**—*Heterodendron oleafolium*, Sapindaceae, cyanogenic glucosides, 2-methylpropiononitrile,  $\beta$ -D-glucopyranoside, cardiospermin; dihydroacapetalin

Über Cyanogenese der vegetativen Teile der Sapindaceen finden sich einige Hinweise in der Literatur [1]. Obwohl wahrscheinlich gemacht wurde, daß es sich um Glykoside handelt, wurde die chemische Natur der cyanogenen Verbindungen nicht geklärt [1]. Kürzlich berichtete

Seigler über ein neues cyanogenes Glykosid aus der Sapindacee *Cardiospermum hirsutum* [2], das auffallende strukturelle Ähnlichkeit mit den im Samenöl derselben Species vorkommenden Cyanolipiden aufweist [3]. Wir untersuchten Blätter und Zweigholz von *Heterodendron oleae-*

*folium* Desf., einem in Australien endemisch vorkommenden Baum, dessen Blätter als cyanogen beschrieben worden sind [4].

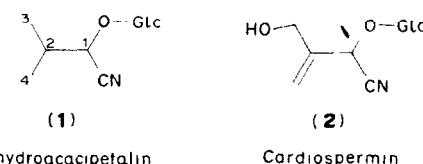
Als Material für unsere Untersuchungen standen uns in New South Wales (Australien) gesammelte luftgetrocknete Blätter mit ca. 700 ppm Cyanid und Zweige mit ca. 550 ppm Cyanid bezogen auf Trockensubstanz zur Verfügung. Das Material erhielten wir von der City Parks Administration, Canberra, und den Royal Botanic Gardens and National Herbarium, Sydney; seine Identität wurde von uns nach Engler [5] geprüft. Nach Extraktion mit MeOH ließen sich die zwei cyanogene Verbindungen nachweisen, die gemeinsam über Kieselgel und Cellulose gereinigt und anschließend pc getrennt wurden. Weitere Aufreinigung über Polyamid und wenig Kohle ergab nach Lyophilisation jeweils weiße, hygroskopische, nicht kristalline Substanzen.

Eine der beiden Substanzen erwies sich mit nach [2] aus *Cardiospermum hirsutum* isoliertem Cardiospermin (Formel 2) sowohl in ihrem GLC- und DC-Verhalten als auch im NMR-Spektrum des TMS-Derivates identisch [2,6].

Die zweite Verbindung zeigte Einheitlichkeit in mehreren chromatographischen Systemen (GC, DC, PC). Das IR-Spektrum war dem von Linamarin ähnlich; das Fehlen einer Nitrilbande im Bereich von  $2250\text{ cm}^{-1}$  steht im Einklang mit der Beobachtung an  $\alpha$ -oxygenierten gesättigten Nitrilen [7]. Die Molekulargewichtsbestimmung in MeOH ergab ein Molgewicht von 263.7. Hydrolyse mit  $\beta$ -Glucosidase ( $\alpha$ -Glucosidase zeigt keine Aktivität) lieferte Blausäure, Glucose und 2-Methylpropanal, der einerseits GLC und andererseits als 2,4-DNPH DC in drei Systemen identifiziert wurde. Saure Hydrolyse mit HCl ergab ebenfalls Blausäure und Glucose. Diese Daten lassen ein  $\beta$ -Glucosid des 2-Methylpropionaldehydcyanhydrin vermuten. Die Struktur wurde durch  $60\text{ MHz-NMR}$ -Spektren in  $\text{DMSO-d}_6$  und  $\text{CD}_3\text{OD}$  belegt. Das  $\text{DMSO-d}_6$ -Spektrum zeigt bei  $\delta$  4.7 ein Duplett (1H, Cyanhydriproton), bei  $\delta$  4.35 ein Duplett (1H, anomeres Glucoseproton,  $J = 7\text{ Hz}$ ,  $\beta$ -Konfig.). Multiplett von  $\delta$  3.1–3.8 (6H, restliche Zuckerprotonen). Multiplett zentriert bei  $\delta$  1.95 (1H, C-2-Proton) und zwei breite Singulets

bei  $\delta$  0.9 und  $\delta$  1.0 (insgesamt 6H, Methylprotonen an C-3 und C-4). Eine Aufspaltung der beiden Methylprotonen-Signale in zwei Doublets erfolgt in  $\text{CD}_3\text{OD}$  bei  $\delta$  0.95 und  $\delta$  1.1. Sie sind offensichtlich auf Grund des Diastereotopie-Einflusses des chiralen Centrums am C-1 nicht äquivalent. Integration der Signale ergibt ein molares Verhältnis von Glucose zu Aglykon von 1:1.

Daraus folgt Struktur (1) für das zweite aus *H. oleafolium* isolierte Cyanoglykosid, das wir in Übereinstimmung mit [11] als Dihydroacacipetalin bezeichnen\*. Ungeklärt bleibt zunächst die Konfiguration am C-1.



Die quantitative näherungsweise Auswertung der Gaschromatogramme ergab ein Verhältnis von Dihydroacacipetalin zu Cardiospermin im Blattmaterial von ca. 1:1, im Zweigholz von ca. 7:3.

## DISKUSSION

(1) kann biogenetisch ebenso wie die bekannten Cyanolipide [3,6] sowie Acacipetalin und Cardiospermin [6] von der Aminosäure Leucin abgeleitet werden. Im Gegensatz zu Cardiospermin (Formel 2) ist bislang kein dem Dihydroacacipetalin entsprechendes Cyanolipid bekannt. Unter Berücksichtigung des Biosyntheseweges für cyanogene Glykoside [8] besitzt (1) auf der Stufe der Cyanoglykoside engere strukturelle Beziehungen zu Leucin als Acacipetalin und (2). Das gleichzeitige Vorkommen von (1) und (2) in *H. oleafolium* lässt deshalb (1) also biogenetische Vorstufe für (2) vermuten. Chromatographische Befunde bei der Bearbeitung von *Cardiospermum hirsutum* machen auch hier Dihydroacacipetalin jedoch in geringer Konzentration wahrscheinlich.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Isolierung* Die Aufarbeitung der Glykoside erfolgte weitgehend wie bei [2] aus 100 g Trockenmaterial. Zusätzlich wurde über Cellulose mit  $\text{EtOAc}\text{-Me}_2\text{CO}\text{-H}_2\text{O}$  (4:5:1) sowie mit  $\text{H}_2\text{O}$  über Polyamid und wenig Kohle chromatographiert. Das Kohle-Flut wurde gefriergetrocknet.

\* [11] erschien während des Druckes der vorliegenden Arbeit. Wir hatten zunächst der gebrauchlichen Nomenklatur folgend die Bezeichnung Heterodendrin vorgeschlagen.

*Hydrolyse* 10 mg (**1**) wurden mit  $\beta$ -Glucosidase (Serva) 3 hr in  $H_2O$  inkubiert. Ein Teil des Ansatzes wurde mit Pentan ausgeschüttelt und direkt an FFAP (10% auf Gaschrom Q, 5 m  $\times$  2 mm i.d. Stahl, 120°) GLC getestet. Ein anderer Teil wurde mit 2,4-DNPH-Reagens versetzt und nach 1 hr mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzolphase wurde an  $SiO_2$  in  $CHCl_3$ , Benzol (1:1) ( $R_f$  0.45),  $CHCl_3$ -Petroläther (3:1) ( $R_f$  0.49) und  $EtOEt$ -Petroläther, 3:7 ( $R_f$  0.28) gegen ebenso behandeltes 2-Methylpropanal getestet. Detektion UV<sub>254</sub> und methanolische KOH. Zur Bestimmung des Zuckers wurde 1 mg von (**1**) in 1 N HCl bei 100° 1 hr lang hydrolysiert, der Ansatz reduziert, acetyliert und der Zucker als Polyolacetat GC an ECNSS-M identifiziert [9].

*Molekulargewichts-Bestimmung* im Dampfdruckosmometer (Hitachi-Perkin-Elmer 115) in MeOH, gef. 263.7, theor. 261.14.

*IR-Spektrum.* KBr-Pressling 3600-3000 (s), 2900 (m), 1600 (breit, w), 1400 (breit, m), 1070 (breit, s), 880 (w)  $cm^{-1}$ .

*GLC der Glykoside.* An OV-1 und OV-225, jeweils 3% auf Chromosorb AW-DMCS 80-100 mesh Stahl 3 m  $\times$  2 mm i.d. 170-225°, 2 bzw 1°/min.

*DC und PC der Glykoside*  $SiO_2$ -MeCOEt-Me<sub>2</sub>CO-H<sub>2</sub>O 4:5:1, Dihydroacacipetalin  $R_{GLC}$  1,3,  $SiO_2$ -PropOH- $CHCl_3$ -H<sub>2</sub>O 85:10:5,  $R_{GLC}$  2,2, Cellulose EtOAc Me<sub>2</sub>CO-H<sub>2</sub>O 4:5:1,  $R_{GLC}$  10,5, Cellulose-EtOH-nButOH-H<sub>2</sub>O 7:2:2,  $R_{GLC}$  3,0, Cellulose-MeOH-H<sub>2</sub>O 1,1,  $R_{GLC}$  1,4, Papier (S&S 2043b)-MeCOEt-Me<sub>2</sub>CO-H<sub>2</sub>O 15:5:3,  $R_{GLC}$  11,3. Detektion mit Vanillin-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Anisaldehyd-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Benzidin-Trichloressigsäure, Feigl-Anger-Test [10].

**Danksagung**—Dr W. Hansel (Pharm Inst.) danken wir herzlich für Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren, Mr B. Hadlow, City Parks Administration, Canberra, und Mr L. A. S. Johnson, Royal Botanic Gardens and National Herbarium, Sydney, für die Übersendung des Untersuchungsmaterials, Dr D. S. Seigler, Illinois, Urbana USA für die Überlassung von NMR- und IR-Spektren aus [6].

## LITERATUR

- 1 Hegnauer, R (1973) *Chemotaxonomic der Pflanzen* Bd VI, p. 277 Birkhäuser Basel
- 2 Seigler, D. S., Eggerding, C und Butterfield, C (1974) *Phytochemistry* **13**, 2330
- 3 Seigler, D. S. (1974) *Phytochemistry* **13**, 841
- 4 Petrie, J. M. (1920) *Proc Lin Soc NSW* **45**, 447
- 5 Engler, A (1934) *Das Pflanzenreich IV* 165.1 und 2, p 370 Wilhelm Engelmann, Leipzig
- 6 Seigler, D. S. (1975) *Phytochemistry* **14**, 9
- 7 Bellamy, L. J. (1966) *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Dr Dietrich Steinkopf, Darmstadt
- 8 Conn, E. E. (1973) *Biochem Soc Symp* **38**, 277
- 9 Björndal, H., Hellerquist, C. G., Lindberg, B und Svensson, S (1970) *Angew Chemie* **82**, 643
- 10 Tantisewie, B., Ruijgrok, H. W. L und Hegnauer, R (1969) *Pharm Weekblad* **104**, 1341
- 11 Seigler, D. S., Butterfield, C. S., Dunn, J. E und Conn, E. E (1975) *Phytochemistry* **14**, 1419

*Phytochemistry*, 1975, Vol 14, p 2725 Pergamon Press Printed in England

## 1-CAFFEYLHAMNOSE FROM *LANTANA HYBRIDA*

FILIPPO IMPERATO, CARLO DI LEO and PAOLO TROVATO

Istituto di Chimica Organica dell'Università di Catania, Catania, Italy

(Received 31 May 1975)

**Key Word Index**—*Lantana hybrida*, Verbenaceae, hydroxycinnamic acid-sugar derivatives, 1-caffeylhamnose.

A new compound was isolated from extracts of flowers of *Lantana hybrida* (collected in Catania, Italy) by preparative PC. Alkaline hydrolysis (0.2 N NaOH; 3 hr at room temp.) and acid hydrolysis (1 N HCl; 0.5 hr at 100°) gave caffeic acid identified by PC and TLC. The compound gave a green colour with  $FeCl_3$  and a yellow colour with sodium molybdate; the UV spectrum ( $\lambda_{max}$  335 nm in EtOH) showed a bathochromic shift in the presence of NaOEt (77 nm); an analogous shift is described for 1-caffeylgucose [1]. From these results it follows that the *o*-diphenolic group of caffeic acid is free. Controlled acid hy-

drolysis (10% HOAc; 3.5 hr under reflux) gave L-rhamnose identified by PC. Methylation with MeI/AgO in HCONMe<sub>2</sub> [2] followed by acid hydrolysis (0.3 N HCl; 4 hr under reflux) gave 2,3,4-tri-O-methyl-L-rhamnose identified by PC and TLC. Thus, the substance must be 1-caffeyl-rhamnose, which has not been previously reported in plants.

## REFERENCES

- 1 Harborne, J. B. and Corner J. J. (1961) *Biochem J* **81**, 242
- 2 Piattelli, M. and Minale, L (1966) *Ann. Chim* **56**, 1060