

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 Lunidonin [10] und verliert Me_2COH (10%) und $\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}$ (100%).

EXPERIMENTELLES

1, 4 kg getrocknetes Pflanzenmaterial wurden bei Raumtemperatur erschöpfend mit MeOH perkoliert, der Extrakt auf 1, 4 l eingeeengt, mit dem gleichen Volumen H_2O verdünnt und in kleinen Anteilen mit insgesamt 9 l Benzol ausgeschüttelt. Nach Abdampfen der organischen Phase verblieben 65 g einer braungrüne, salbenartigen Masse, die an einer Al_2O_3 -Säule (Brockmann II Aktivität, neutral) chromatographiert wurde. Die Elution erfolgte mit Petroläther, Petroläther-Benzol und Benzol-EtOAc-Gemischen. Mit Petroläther-EtOAc (19:1) konnten folgende Alkaloide abgetrennt werden: Ptelefolidinmethyläther [Schmp. 134–6° (n-Hexan)]. Pteleolein (hellgelbes Öl) Ptelefolin-methyläther (farbloses Öl), Skimianin [Schmp. 179–80° (EtOH)] und Ptelefolidin [Schmp. 117–9° (n-Hexan)]. Alle genannten Alkaloide 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 Alkaloide: *Pteleflorin* (1) (Pt/47): Schmp. 93–6° (n-Hexan-Benzol) $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 327, 316, (265 inf.), 247 u. 227 nm; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH(H}^+ \text{)}}$: 332, (275 inf.) u. 252 nm $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 2900, 1640, 1605, 1580, 1510, 1475, 1440, 1405, 1380, 1355, 1270, 1130, 1060, 1035, 960 cm^{-1} . MS: 303 (M^+ , 100%), 285 (M^+ -18, 2%), 270 (M^+ -18-15, 10%), 232 (M^+ -71, 72%), 231 (M^+ -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) $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: (325 inf.), 315 (295 inf.), (270 inf.), 247 u. 225 nm $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH(H}^+ \text{)}}$: (345 inf.), 332 (300 inf.), 252 u. 218 nm $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 2900, 1640, 1590, 1560, 1510, 1470, 1440, 1380, 1300, 1260, 1210, 1175, 1070, 1040, 930, 900, 760 cm^{-1} . NMR (DCCl_3 , 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^+ , 60%), 270 (M^+ -15, 100%) vgl. [4, 7]), alle anderen Fragment-Ionen <30%.

Ptelefolon Schmp. 69–71° (n-Hexan- Me_2CO) in DC, UV- und IR-Spektren identisch mit auth. Ptelefolon

Hydroxy-Lunidonin (3) (Pt/38). Schmp. 202–5° (n-Hexan-Athylacetat) $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: (330 inf.), 317, 265 u. 220 nm $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3400, 2920, 1705, 1635, 1590, 1580, 1520, 1475 (usw.) 1060, 820, 760 cm^{-1} NMR (DCCl_3 , 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 (1Hd, d, J 9 Hz) u. 7.8 (1Hd, J 9 Hz). Zuordnung vgl. [6] MS: 333 (M^+ , 29%) 274 (M^+ -59, 10%) 246 (M^+ -87, 100%).

REFERENCES

1. Reisch, J., Szendrei, K., Minker, E., Novák I. und Papay, V. (1969) *Tetrahedron Letters* 3803
2. Novák, I., Szendrei, K., Papay, V., Minker, E. und Koltai, M. (1970) *Herba Hungarica* 9, 23
3. Reisch, J., Szendrei, K., Papay, V., Minker, E. und Novák, I. (1970) *Tetrahedron Letters* 1945
4. Reisch, J., Szendrei, K., Papay, V., Novák, I. und Minker, E. (1970) *Tetrahedron Letters* 3365.
5. Reisch, J., Szendrei, K., Novák, I., Minker, E., Körösi, J. und Csédo, K. (1972) *Tetrahedron Letters* 449.
6. Ruegger, A. und Stauffacher, D. (1963) *Helv. Chim. Acta* 46, 2329
7. Reisch, J., Szendrei, K., Novák, I. und Minker, E. (1974) *Acta Pharm. Hungarica* 44, 107.
8. Werny, F. und Scheuer, P. J. (1963) *Tetrahedron* 19, 1293.
9. Corral, R. A. und Orazi, O. O. (1965) *Tetrahedron* 21, 909.
10. 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 oleae-folium*, Sapindaceae, cyanogenic glucosides, 2-methylpropionitrile β -D-glucopyranoside, cardiospermin; dihydroacacipetalin

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]

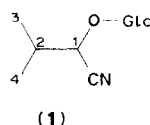
Als Material für unsere Untersuchungen standen uns in New South Wales (Australien) gesammelte luftgetrocknete Blätter mit *ca* 700 ppm Cyanid und Zweige mit *ca* 550 ppm Cyanid bezogen auf Trockensubstanz zur Verfügung. Das Material erhielten wir von der City Parks Administration, Canberra, und den Royal 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].

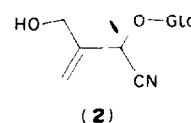
Die zweite Verbindung zeigte Einheitlichkeit in mehreren chromatographischen Systemen (GC, DC, PC). Das IR-Spektrum war dem von Linamarin ähnlich; das Fehlen einer Nitrilbande im Bereich von 2250 cm^{-1} steht im Einklang mit der Beobachtung an α -oxygenierten gesättigten Nitrilen [7]. Die Molekulargewichtsbestimmung in MeOH ergab ein Molgewicht von 263,7. Hydrolyse mit β -Glucosidase (α -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 β -Glucosid des 2-Methylpropionaldehydcyanhydrin vermuten. Die Struktur wurde durch 60 MHz-NMR-Spektren in DMSO- d_6 und CD_3OD belegt. Das DMSO- d_6 -Spektrum zeigt bei δ 4,7 ein Duplett (1H, Cyanhydrinproton), bei δ 4,35 ein Duplett (1H, anomeres Glucoseproton, J 7 Hz, β -Konfig.), Multiplett von δ 3,1–3,8 (6H, restliche Zuckerprotonen), Multiplett zentriert bei δ 1,95 (1H, C-2-Proton) und zwei breite Singuletts

bei δ 0,9 und δ 1,0 (insgesamt 6H, Methylprotonen an C-3 und C-4). Eine Aufspaltung der beiden Methylprotonen-Signale in zwei Dupletts erfolgt in CD_3OD bei δ 0,95 und δ 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. oleaefolium* isolierte Cyanglykosid, das wir in Übereinstimmung mit [11] als Dihydroacacipetalin bezeichnen*. Ungeklärt bleibt zunächst die Konfiguration am C-1.



Dihydroacacipetalin



Cardiospermin

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 Cyanglykoside engere strukturelle Beziehungen zu Leucin als Acacipetalin und (2). Das gleichzeitige Vorkommen von (1) und (2) in *H. oleaefolium* 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 $\text{EtOAc-Me}_2\text{CO-H}_2\text{O}$ (4:5:1) sowie mit H_2O über Polyamid und wenig Kohle chromatographiert. Das Kohle-Fluat wurde gefriergetrocknet.

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

Hydrolyse 10 mg (1) wurden mit β -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 UV₂₅₄ 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].

Molekulargewicht 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. $1^\circ/min$

DC und PC der Glykoside SiO_2 -MeCOEt-Me₂CO- H_2O 4:5:1, Dihydroacacipetalin R_{GLC} 1,3, SiO_2 -PropOH- $CHCl_3$ - H_2O 85:10:5, R_{GLC} 2,2, Cellulose EtOAc-Me₂CO- H_2O 4:5:1, R_{GLC} 10,5, Cellulose-EtOH-*n*ButOH- H_2O 7:2:2, R_{GLC} 3,0, Cellulose-MeOH- H_2O 1:1, R_{GLC} 1,4, Papier (S&S 2043b)-MeCOEt-Me₂CO- H_2O 15:5:3, R_{GLC} 11,3. Detektion mit Vanillin- H_2SO_4 , Anisaldehyd- H_2SO_4 , 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

- Hegnauer, R. (1973) *Chemotaxonomie der Pflanzen* Bd VI, p. 277 Birkhäuser Basel
- Seigler, D. S., Eggerding, C. und Butterfield, C. (1974) *Phytochemistry* **13**, 2330
- Seigler, D. S. (1974) *Phytochemistry* **13**, 841
- Petrie, J. M. (1920) *Proc. Lin. Soc. NSW* **45**, 447
- Engler, A. (1934) *Das Pflanzenreich* IV 165 1 und 2, p. 370 Wilhelm Engelmann, Leipzig
- Seigler, D. S. (1975) *Phytochemistry* **14**, 9
- Bellamy, L. J. (1966) *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Dr. Dietrich Steinkopf, Darmstadt
- Conn, E. E. (1973) *Biochem. Soc. Symp.* **38**, 277
- Björndal, H., Hellerquist, C. G., Lindberg, B. und Svensson, S. (1970) *Angew. Chemie* **82**, 643
- Tantisewie, B., Ruijgrok, H. W. L. und Hegnauer, R. (1969) *Pharm. Weekblad* **104**, 1341
- 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-CAFFEYL RHAMNOSE 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-caFFEyl rhamnose.

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 (λ_{max} 335 nm in EtOH) showed a bathochromic shift in the presence of NaOEt (77 nm); an analogous shift is described for 1-caFFEylglucose [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 HCONME₂ [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

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