

# INHALTSSTOFFE AUS *VERNONIA*-ARTEN\*

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, West Germany

(Eingegangen 20 August 1976)

**Key Word Index**—*Vernonia nudiflora*; *V. trifloculosa*; Compositae; new germacrolide; new guaianolides; pentayne.

## EINLEITUNG

Vertreter der Gattung *Vernonia* sind schon wiederholt untersucht worden [1], allerdings in der Regel nur oberirdische Teile. Hier findet man verschiedene Sesquiterpenlactone, die jedoch von unterschiedlichem Typ sind. Die Untersuchung der Inhaltsstoffe der Wurzeln war daher wünschenswert.

## DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die Wurzeln von *V. nudiflora* Less. enthalten neben dem weitverbreiteten Pentainen 1 zwei Sesquiterpenlactone. Das Lacton mit der Summenformel  $C_{20}H_{26}O_4$  zeigt bei Raumtemperatur ein unscharfes  $^1H$ -NMR-Spektrum, bei dem nur die großen Kopplungen zuzuordnen sind. Bei 77° in Deuteriobenzol erhält man jedoch ein klar interpretierbares Spektrum. Zusatz von  $Eu(fod)_3$  sowie Entkopplungsexperimente führen zu der Konstitution 3. Da alle wichtigen Kopplungen auch bei 30° erkennbar sind, dürfte auch die Stereochemie gesichert sein. Wir möchten das Lacton Vernudiflorid nennen. Das zweite Lacton mit der Summenformel  $C_{20}H_{24}O_4$  ist offensichtlich ein Stellungsisomeres von Vernoflexin [2]. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum ist praktisch identisch mit dem des kürzlich aus *Ferreyanthus verbascifolius* isolierten Tiglinsäureesters [3]. Es handelt sich jedoch hier um einen Seneciosäureester (2). Entsprechend sind einige NMR-Signale verschieden [ $qq$  5.74 (1 H,  $J = 1$ , 1 Hz),  $d$  2.12 und 1.95 (je 3H,  $J = 1$ ; 8 $\beta$ -H  $ddd$  5.00 (1H,  $J = 9$ , 5, 5)].

Die Wurzeln von *V. trifloculosa* H.B.K. enthalten

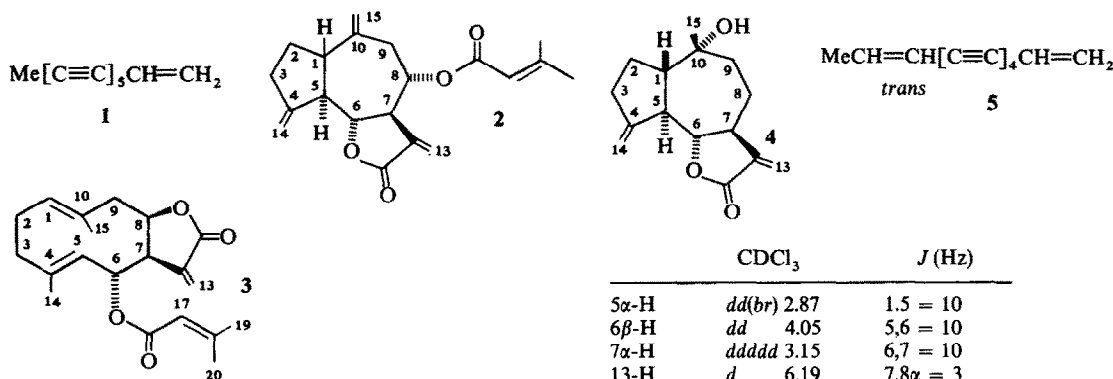
Tabelle 1.  $^1H$ -NMR-Daten von 3 ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

|               | $C_6D_6(30^\circ)$ | $C_6D_6(77^\circ)$ | $J(Hz)$                    | + $Eu(fod)_3^*$<br>$\Delta$ |
|---------------|--------------------|--------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1-H           | $d(br)$ 4.60       | $dd(br)$ 4.63      | 1,2 $\alpha = 5$           | 0.42                        |
| 2,3-H         |                    | $m$ 1.95           | 1,2 $\beta = 10$           | 0.15                        |
| 5-H           |                    | $d$ 4.49           | 5,6 = 10                   | 0.94                        |
| 6 $\beta$ -H  | $d(br)$ 4.4        | $dd$ 4.54          | 6,7 = 10                   | 0.84                        |
| 7 $\alpha$ -H | $dddd$ 2.66        | $dddd$ 2.73        | 7,8 = 7.5                  | 1.66                        |
| 8 $\alpha$ -H | $t(br)$ 5.08       | $ddd$ 5.06         | 7,13 =                     | 1.32                        |
| 9 $\alpha$ -H | $d(br)$ 2.52       | $d(br)$ 2.52       | 7,13 = 3.5                 | 0.69                        |
| 9 $\beta$ -H  | $t(br)$ 2.19       | $dd$ 2.23          | 8,9 $\alpha = 2$           | 0.69                        |
| 13-H          | $dd$ 6.45          | $dd$ 6.39          | 9 $\alpha$ ,9 $\beta = 12$ | 3.42                        |
| 13-H          | $s(br)$ 5.80       | $dd$ 5.75          | 13,13 = 1                  | 1.62                        |
| 14-H          | $s(br)$ 1.43       | $s(br)$ 1.38       | 17,19 =                    | 0.39                        |
| 15-H          | $s(br)$ 1.39       | $s(br)$ 1.33       | 17,20 = 1                  | 0.28                        |
| 17-H          | $s(br)$ 2.10       | $qq$ 5.65          |                            | 0.57                        |
| 19-H          | $s(br)$ 1.63       | $d$ 1.59           |                            | 0.27                        |
| 20-H          | $s(br)$ 2.20       | $d$ 2.09           |                            | 0.13                        |

\*  $\Delta$ -Werte nach Zusatz von ca 0.2 Äquivalenten  $Eu(fod)_3$ .

ebenfalls 1 sowie ein Sesquiterpenlacton der Summenformel  $C_{15}H_{20}O_3$ . Das  $^1H$ -NMR-Spektrum führt zu der Struktur 4. Durch Entkopplungsexperimente läßt sich auch die Stereochemie ableiten. Wir möchten dieses Lacton Trifloculosid nennen.

Die Untersuchung der Wurzeln von 18 weiteren *Vernonia*-Arten ergab lediglich das Vorliegen von 1. Nur *V. wildii* enthält auch das Entetrainin 5. Sesquiterpen konnten nicht isoliert werden. Zweifellos müssen noch viel mehr Arten untersucht werden, um die chemotaxonomischen Aspekte aufzeigen zu können.



\* 91. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate', 90. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* 16, 776.

## EXPERIMENTELLES

IR. Beckman IR 9,  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H-NMR}$ . Bruker WH 270,  $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard; MS. Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die luftgetrockneten Wurzeln extrahierte man mit Ether-Petrol (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und anschließend durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether-Petrol (Sdp. 30–60°) (= E–PE)-Gemische. Das Pflanzenmaterial erhielten wir dankenswerter Weise von Prof. Dr. S. B. Jones, Botany Dept., Univ. of Georgia.

*Vernonia nudiflora*. 120 g Wurzeln ergaben 0.1 mg 1, 20 mg 3 und 70 mg 2 (E–Pe 1:3). *V. trifloculosa*: 100 g Wurzeln lieferten 0.1 mg 1 und 5 mg 4 (E–Pe 1:1).

Isolierung von 1 aus weiteren *Vernonia*-Arten. Wurzeln in Mengen von 50–100 g folgender Arten ergaben ebenfalls in kleinen Mengen 1: *V. abyssonica* Sch. Bip. ex Hochst., *V. adoensis* Sch. Bip. ex Walp., *V. anthelmintica* Willd., *V. arborea* Buch-Ham., *V. blodgettii* Small, *V. bracteosa* O. Hoffm., *V. brevifolia* Less., *V. cinerea* Less., *V. divaricata* Sw., *V. echioides* Less., *V. glabra* Vatke, *V. hymenolepis* A. Risch., *V. marginata* Raf., *V. megapotamica* Spreng., *V. noveboracensis* Willd., *V. senegalensis* Less., *V. serratuloides* H.B.K. und *V. wildii* Merx m. (letzte ergab auch 5).

*Vernudiflorid* (2). Zähes, farbloses Öl, IR:  $\gamma$ -Lacton 1787;  $\text{C} = \text{CCO}_2\text{R}$  1722, 1660  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  330, 182 (0.3%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$  330.183);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  230 (5): 230 – Me 215 (4);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+163} + \frac{578}{+172} + \frac{546}{+198} + \frac{436}{+373} + \frac{365}{+654} \text{ nm } (c = 6.4, \text{CHCl}_3).$$

*8 $\alpha$ -Seniciyloxy-dehydrocostuslacton* (3). Schmp. 81° (PE), IR:  $\gamma$ -Lacton 1775;  $\text{C} = \text{CCO}_2\text{R}$  1720, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  328.167 (0.5%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$  328.167);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+109} + \frac{578}{+114} + \frac{546}{+129} + \frac{436}{+220} + \frac{365}{+355} \text{ nm } (c = 1.8, \text{CHCl}_3)$$

*Trifloculosid* (4). Zähes, farbloses Öl, IR: OH 3620;  $\gamma$ -Lacton 1775;  $\text{C} = \text{CH}_2$  3090, 1650, 905  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  248.141 (9%) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$  248.141);  $-\text{H}_2\text{O}$  230 (100).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung, Herrn Prof. Dr. S. B. Jones, für die Überlassung der Wurzelproben.

## LITERATUR

1. Yoshioka, H., Mabry, T. J. und Timmermann, B. N. (1973) *Sesquiterpene Lactones*. University of Tokyo Press.
2. Kisiel, W., (1975) *Pol. J. Pharmacol. Pharm.* 27, 461 (Chem. Abs. 84, 14634f).
3. Bohlmann, F., Grenz, M. und Zdero, C., (1977) *Phytochemistry* 16, 285.