

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. trifolulosa*; Compositae; new germacrolide; new guianolides; pentaynene.

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 Sesquiterpen-lactone. Das Lacton mit der Summenformel $C_{20}H_{26}O_4$ zeigt bei Raumtemperatur ein unscharfes $^1\text{H-NMR}$ -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 $^1\text{H-NMR}$ -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, $J = 1, 1 \text{ Hz}$), d 2.12 und 1.95 (je 3H, $J = 1$; $8\beta\text{-H } ddd$ 5.00 (1H, $J = 9, 5, 5$)].

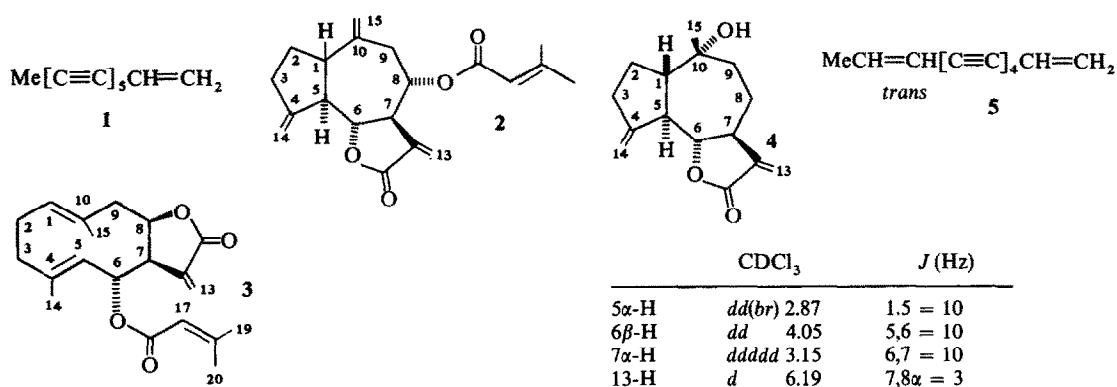
Die Wurzeln von *V. trifolulosa* H.B.K. enthalten

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

$C_6D_6(30^\circ)$	$C_6D_6(77^\circ)$	$J(\text{Hz})$	$+ \text{Eu(fod)}_3^*$
1-H	$d(br)$ 4.60	$dd(br)$ 4.63	$1,2\alpha = 5$
2,3-H		m 1.95	$1,2\beta = 10$
5-H		d 4.49	$5,6 = 10$
6 β -H	$d(br)$ 4.4	dd 4.54	$6,7 = 10$
7 α -H	$dddd$ 2.66	$dddd$ 2.73	$7,8 = 7.5$
8 α -H	$t(br)$ 5.08	ddd 5.06	$7,13 =$
9 α -H	$d(br)$ 2.52	$d(br)$ 2.52	$7,13 = 3.5$
9 β -H	$t(br)$ 2.19	dd 2.23	$8,9\alpha = 2$
13-H	dd 6.45	dd 6.39	$9\alpha, 9\beta = 12$
13-H	$s(br)$ 5.80	dd 5.75	$13,13 = 1$
14-H	$s(br)$ 1.43	$s(br)$ 1.38	$17,19 =$
15-H	$s(br)$ 1.39	$s(br)$ 1.33	$17,20 = 1$
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

* Δ-Werte nach Zusatz von ca 0.2 Äquivalenten Eu(fod)₃, ebenfalls 1 sowie ein Sesquiterpenlacton der Summenformel C₁₅H₂₀O₃. Das ¹H-NMR-Spektrum führt zu der Struktur 4. Durch Entkoppelungsexperimente 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 Entetrainen 5. Sesquiterpene 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, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$. Bruker WH 270, δ -Werte, TMS als innerer Standard; *MS*: Varian MAT 711, 70 eV, Direktteinlaß. Die lufttrockenen 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. echiooides* Less., *V. glabra* Vatke, *V. hymenolepis* A. Risch., *V. marginata* Raf., *V. megapotamica* Spreng., *V. novebaracensis* Willd., *V. senegalensis* Less., *V. serratuloides* H.B.K. und *V. wildii* Merx m. (letztere ergab auch **5**).

Vernudiflorid (**2**). Zähes, farbloses Öl, IR: γ -Lacton 1787; $\text{C} = \text{CCO}_2\text{R}$ 1722, 1660 cm^{-1} . MS: 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).

$$[\alpha]_{24^\circ}^1 = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 365}{+ 163 + 172 + 198 + 373 + 654^\circ} \text{ nm } (c = 6.4, \text{CHCl}_3).$$

8 α -Senicioyloxy-dehydrocostuslacton (**3**). Schmp. 81° (PE), IR: γ -Lacton 1775; $\text{C} = \text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650 cm^{-1} . MS: 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).

$$[\alpha]_{24^\circ}^1 = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 365 \text{ nm}}{+ 109 + 114 + 129 + 220 + 355^\circ} (c = 1.8, \text{CHCl}_3)$$

Trifloculosid (**4**). Zähes, farbloses Öl, IR: OH 3620; γ -Lacton 1775; $\text{C} = \text{CH}_2$ 3090, 1650, 905 cm^{-1} . MS: 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 Zdroj, C., (1977) *Phytochemistry* **16**, 285.