

NEUE ANOL-DERIVATE AUS *OPHRYOSPORUS ANGUSTIFOLIUS*

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

(Eingegangen am 23. Juni 1978)

Key Word Index—*Ophryosporus angustifolius*; *Polyanthina nemorosa*; Eupatorieae; Compositae; new anol derivatives, phenylpropanoids.

Die botanisch problematische Tribus Eupatorieae wird neuerdings in 19 Subtribus bzw. Gruppen eingeteilt [1]. Untersuchungen der Inhaltsstoffe aus möglichst vielen Gattungen könnten evtl. zeigen, ob die vorgeschlagenen Eingruppierungen auch durch chemische Daten gestützt werden. Aus der *Critonia*-Gruppe sind bereits Vertreter der Gattungen *Critonia* [2–4], *Cronquistianthus* [5], *Fleischmanniopsis* [4] und *Koanophyllon* untersucht worden, während über Vertreter der Gattung *Ophryosporus* noch nichts bekannt ist.

Wir haben daher eine in Bolivien heimische Art, *O. angustifolius* B. L. Robins, näher untersucht. Die Wurzeln enthalten neben dem weit verbreiteten Pentainen **1** die bekannten Tremeton-Derivate **2–5**, die Triterpene **6** und **7** sowie ein Epoxid, dem nach den spektroskopischen Daten die Konstitution **9** zukommen muß (s. Tabelle 1).

Ein entsprechendes Isovalerat haben wir schon früher aus einer *Coreopsis*-Art isoliert [6], während wir in einer Umbellifere das 2-Methoxyderivat von **9** gefunden haben [7], das jedoch linksdrehend ist.

Die oberirdischen Teile enthalten ebenfalls **9** sowie den biogenetischen Vorläufer, das Anolangelicat **10**, und den Umbelliferonether **11**, der bisher nur aus Umbelliferen isoliert wurde [15].

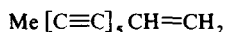
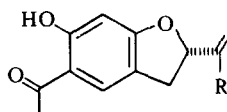
Aristaquietia buddleaeifolia (Benth.) K. et R., ebenfalls zur *Critonia*-Gruppe gehörend, ergab neben verschiedenen nicht identifizierten Triterpenen nur das Flavon Cirsimaritin (**21**) [16]. Der entsprechende 4-*O*-Methylether, das Salvigenin, kommt auch in anderen Gattungen der Tribus Eupatorieae vor [17]. Die jetzt vorliegenden Ergebnisse über die Inhaltsstoffe von Vertretern der *Critonia*-Gruppe geben noch keine klare Differenzierung zu den anderen Gruppen. Relativ verbreitet sind offenbar nur Tremeton-Derivate.

Aus der *Ayapana*-Gruppe haben wir die ebenfalls in Bolivien heimische *Polyanthina nemorosa* (Klatt.) K. et R. untersucht. Die Wurzeln enthalten **1** und **12** sowie die Tremeton- bzw. Euparin-Derivate **14–16** und **18**, während die oberirdischen Teile neben **13** und **8** die Tremeton-Derivate **14**, **15**, **17**, **19** und **20** ergeben. Die beiden letzten Verbindungen sind bisher nur aus einer *Doronicum*-Art isoliert worden [14]. Auch für diese Gattung sind offenbar Tremeton- bzw. Euparin-Derivate charakteristisch, die auch aus *Ayapana*-, *Isocarpha*-, *Heterocondylus*- und *Condylum*-Arten isoliert wurden, die alle in die gleiche Gruppe eingeordnet werden. Jedoch findet man diese Verbindungen auch in anderen Gruppen, so daß weitere Arten untersucht werden müssen, um

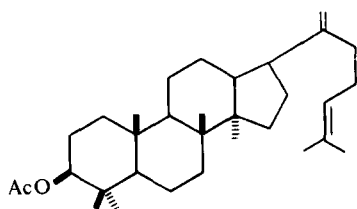
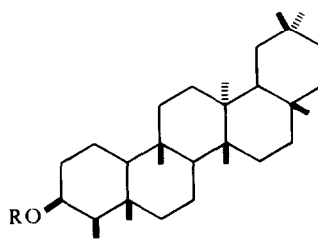
Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von **8** und **9** (270 MHz, CDCl₃, TMS als innerer Standard)

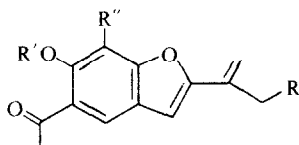
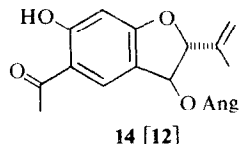
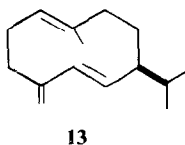
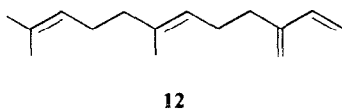
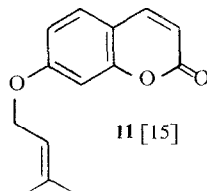
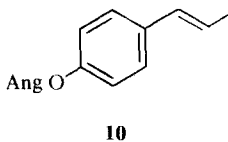
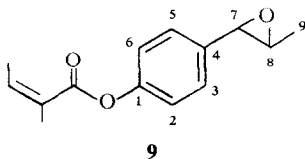
	8	9
2,6-H	<i>d</i> (br) 7.09	<i>d</i> (br) 7.05
3,5-H	<i>d</i> (br) 7.28	<i>d</i> (br) 7.34
7-H	<i>d</i> 3.59	<i>d</i> (br) 6.39
8-H	<i>dq</i> 3.01	<i>dq</i> 6.20
9-H	<i>d</i> 1.45	<i>dd</i> 1.88
OAng	<i>qq</i> 6.26	<i>qq</i> 6.24
	<i>dq</i> 2.08	<i>dq</i> 2.08
	<i>dq</i> 2.04	<i>dq</i> 2.05

J(Hz): **2,3** = 8.5; **7,8** = 2; **8,9** = 5; OAng: **3',4'** = 7; **3',5'** = 4',5' = 1.5; bei **9**: **7,8** = 16; **7,9** = 2; **8,9** = 6.5.

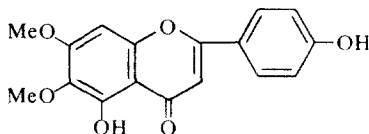
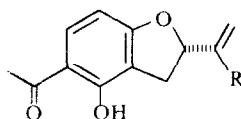
**1**

- 2** R = Me [8]
3 R = CHO [9]
4 R = CH₂OAc [10]
5 R = CH₂OH [11]

**6****7** R = H**8** R = Ac



	15 [13]	16 [8]	17 [13]	18 [10]
R	H	H	H	OAc
R'	H	H	Me	H
R''	H	OMe	H	H



beurteilen zu können, ob die chemischen Daten Differenzierungsmöglichkeiten erkennen lassen, die mit anatomischen Merkmalen korrelierbar sind.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl₄; ¹H-NMR: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl₃. Die luftgetrockneten zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether/Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt.-St. II) und weiter durch DC (Si gel GF 254). Als Laufmittel dienten Et₂O/Petrol-Gemische.

Ophryosporus angustifolius B. L. Robins (Herbar Nr. RMK 7638). 100 g Wurzeln ergaben 1 mg **1**, 5 mg **2**, 5 mg **3**, 8 mg **4**, 3 mg **5**, 6 mg **6**, 5 mg **7** und 25 mg **9** (Et₂O/Petrol 1:3), während 120 g oberirdische Teile 20 mg **10** (Et₂O/Petrol 1:3), 85 mg **9** und 20 mg **11** lieferten.

Anolangelicat (**10**). Farbloses Öl, IR: C=CCO₂Ph 1740, 1650, 1510; trans CH=CH 970 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 216.115 (24%) (C₁₄H₁₆O₂); -O=C=C (Me) CH=CH₂ 134 (79); C₄H₂CO⁺ 83 (100); 83-CO 55 (90).

7,8-Epoxy-7,8-dihydroanolangelicat (**9**). Farbloses Öl, Sdp_{0,1} 150°, IR: C=CCO₂Ph 1740, 1640, 1510 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 232.110 (25%) (C₁₄H₁₆O₃); -Et 203 (15); -O=C=C (Me) CH=CH₂ 150 (9); C₄H₂CO⁺ 83 (100); 83-CO 55 (62).

$$[\alpha]_{24}^{24} = \frac{589}{+19.2} + \frac{578}{+19.9} + \frac{546}{+22.3} + \frac{436 \text{ nm}}{+34.8} \quad (c = 8.4).$$

Polyanthina nemorosa (Klatt) K. et R. (Herbar Nr. RMK 7432). 45 g ergaben 0.1 mg **1**, 10 mg **12**, 5 mg **15**, 10 mg **14**, 10 mg,

16 und 5 mg **18**, während 370 g oberirdische Teile 20 mg **13**, 50 mg Polyisopren, 15 mg **14**, 5 mg **19**, 5 mg **20**, 15 mg **15**, 30 mg **17** und 5 mg **8** lieferten.

Aristaquietia buddleaeifolia (Benth.) K. et R. (Herbar Nr. RMK 6873). 40 g Wurzeln ergaben lediglich ein komplexes Gemisch mehrerer Triterpene und 30 g oberirdische Teile 20 mg **21** und ebenfalls verschiedene Triterpene.

Anerkennung—Herr Dr. R. M. King, Smithsonian Institution, Washington, danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung dieser Untersuchung.

LITERATUR

1. Robinson, H. und King, R. M. (1978) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. L., eds.), Academic Press, London.
2. Bohlmann, F., Jakupovic, J. und Lonitz, M. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 301.
3. Bohlmann, F., Suwita, A., Natu, A., Czerson, H. und Suwita, A. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 3572.
4. Bohlmann, F., Zitzkowski, P., Suwita, A. und Fiedler, L. (1978) *Phytochemistry*, **17**, 2101.
5. Christensen, W. L. (1965) *Econ. Botany* **19**, 293.
6. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1969) *Chem. Ber.* **102**, 1691.
7. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1971) *Chem. Ber.* **104**, 2033.
8. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1970) *Chem. Ber.* **103**, 90.
9. Bohlmann, F., unveröffentlicht.
10. Anthonsen, T. und Chantharasakul, S. (1970) *Acta Chem. Scand.* **24**, 721.

11. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1161.
12. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1971) *Chem. Ber.* **104**, 964.
13. Kamthory, B. und Robertson, A. (1939) *J. Chem. Soc. (London)* 933.
14. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1979) *Phytochemistry* **18**, 179.
15. Bohlmann, F., Rao, N. und Grenz, M. (1968) *Tetrahedron Letters* 3947.
16. Rao, M. M., Kingston, D. G. I. und Spittler, T. D. (1970) *Phytochemistry* **9**, 227.
17. Talapatra, S. K., Bhar, D. S. und Talapatra, B. (1974) *Phytochemistry* **13**, 284; Herz, W. und Gibaja, S. (1972) *Phytochemistry* **11**, 2625.