

# 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; newanol 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 *Koanophyllum* 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).

Tabelle 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 8 und 9 (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard)

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

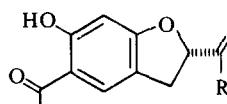
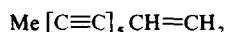
$J$  (Hz): 2,3 = 8.5; 7,8 = 2; 8,9 = 5; OAng: 3',4' = 7; 3',5' = 4',5' = 1.5; bei 9: 7,8 = 16; 7,9 = 2; 8,9 = 6.5.

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

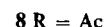
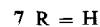
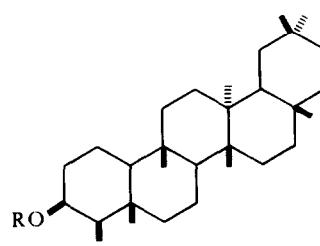
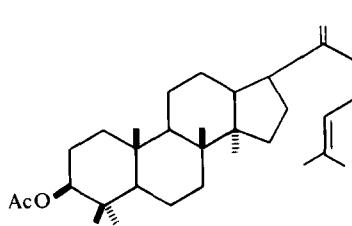
Die oberirdischen Teile enthalten ebenfalls 9 sowie den biogenetischen Vorläufer, das Anolangelicat 10, und den Umbelliferonether 11, der bisher nur aus Umbelliferen isoliert wurde [15].

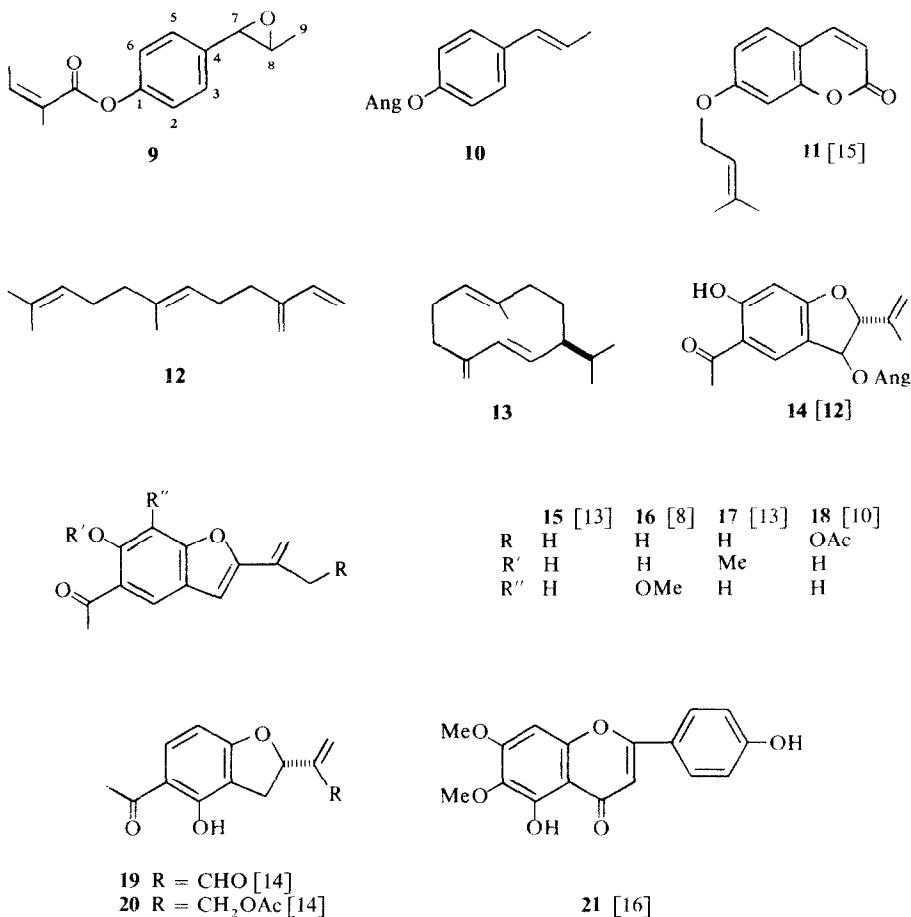
*Aristaquietia buddleiaefolia* (Benth.) K. et R., ebenfalls zur *Critonia*-Gruppe gehörend, ergab neben verschiedenen nicht identifizierten Triterpenen nur das Flavon Cirsimaritin (21) [16]. Der entsprechende 4-O-Methyl-ether, das Salvigenin, kommt auch in anderen Gattungen der Tribus Eupatorieae vor [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 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 *Doronidium*-Art isoliert worden [14]. Auch für diese Gattung sind offenbar Tremeton- bzw. Euparin-Derivate charakteristisch, die auch aus *Ayapana*-, *Isocarpha*-, *Heterocondylus*- und *Condylium*-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



- 2 R = Me [8]  
3 R = CHO [9]  
4 R =  $\text{CH}_2\text{OAc}$  [10]  
5 R =  $\text{CH}_2\text{OH}$  [11]





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

## **EXPERIMENTELLES**

IR: Beckman IR 9,  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter,  $\text{CHCl}_3$ . Die lufttrockenen 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  $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol-Gemische.

*Ophyriosporus 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 ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:3), während 120 g oberirdische Teile 20 mg 10 ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:3), 85 mg 9 und 20 mg 11 lieferten.

*Anolangeticat* (**10**). Farbloses Öl, IR: C=CCO<sub>2</sub>Ph 1740, 1650, 1510; *trans* CH=CH 970 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> *m/e* 216.115 (24%), (C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>): —O=C=C(Me) CH=CH<sub>2</sub> 134 (79); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100); 83-CO 55 (90).

7,8-Epoxy-7,8-dihydroanolanangelicat (**9**). Farbloses Öl, Sdp.<sub>0,1</sub> 150°, IR: C=CCO<sub>2</sub>Ph 1740, 1640, 1510 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 232.110 (25%) (C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>); -Et 203 (15); -O=C=C(Me)CH=CH, 150 (9); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100); 83 - CO 55 (62).

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

*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.

*Aristaquezia buddleiaefolia* (Benth.) K. et R. (*Herbar Nr. RMK 6873*). 40 g Wurzeln ergaben lediglich ein komplexes Gemisch mehrerer Triterpene und 30 g oberirridische 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 Composite* (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, Ant. (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.