

DITERPENE VOM SANDAROCOPIMAREN-TYP AUS CHRYSANTHEMOIDES-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN und MICHEAL GRENZ

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

(Eingegangen am 6 September 1978)

Key Word Index—*Chrysanthemoides monilifera* ssp. *canescens*; *C. monilifera*; *C. incana*; Compositae; diterpenes.

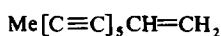
Die südafrikanische Gattung *Chrysanthemoides*, Tribus Arctoteae, ist bisher chemisch noch nicht bearbeitet worden. Wir haben daher die einzigen beiden Arten und eine Subspecies untersucht, um festzustellen, ob die Inhaltsstoffe denen der nahen verwandten Gattungen *Osteospermum* [1, 2] *Dimorphotheca* [3] und *Garuleum* [2] entsprechen. Die Wurzeln von *Chr. monilifera* (L.) T. Norl. ssp. *canescens* (DC.) T. Norl. enthalten neben den weitverbreiteten Pentainen 1 die Sandarocopimaren-Derivate 4-9 sowie die beiden Tremeton-Derivate 2 und 3 [4]. Die oberirdischen Teile liefern dagegen nur Spuren von 1 und die Triterpene 11 und 12. Auch die Wurzeln von *Chrysanthemoides incana* T. Norl. enthalten 1 und das Dihydroxyacetat 10. Auch die Wurzeln von *Chr. monilifera* (L.) T. Norl. ergeben 1, 5, 7 und 10. Demnach darf man annehmen, daß auch für die Gattung *Chrysanthemoides* Diterpene vom Sandarocopimaren-Typ charakteristisch sind. In der Gattung *Calendula* findet man dagegen keine derartigen Verbindungen, an ihrer Stelle treten offenbar Triterpene. Die Untersuchung eines Vertreters der kleinen Gattung *Castalis*, *C. nudicaulis* (L.) T. Norl. var. *graminifolia* ergibt ebenfalls

nur 1 und keine Diterpene. Somit zeigt sich, daß die kleine Tribus Calenduleae [5] aus zwei Gruppen von Gattungen besteht: *Osteospermum*, *Garuleum* und *Chrysanthemoides*, für die Sandarocopimaren-Derivate typisch sind, sowie *Calendula* und *Castalis*, bei denen die Verbindungen fehlen. *Dimorphotheca* ist vielleicht ein Übergangsglied. Hier findet man neben Sandarocopimaren-auch Kauren-Derivate [2].

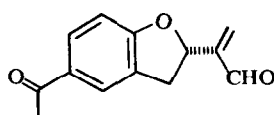
EXPERIMENTELLES

Die lufttrocken 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 mehrfache DC (Si gel, GF 254). Bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren und denen authentischer Verbindungen.

Chrysanthemoides monilifera ssp. *canescens* (Herbar Nr. 77/80 am Cathedral Peak in Natal gesammelt). 720 g Wurzeln ergaben 3 mg 1, 10 mg 2 (Ether-Petrol 1:3), 20 mg 3 (Ether-Petrol 1:3), 100 mg 4, 10 mg 5, 30 mg 6, 8 mg 7, 40 mg 8 und 15 mg 9, während 250 mg oberirdische Teile neben Spuren von

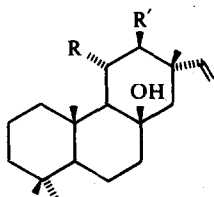


1

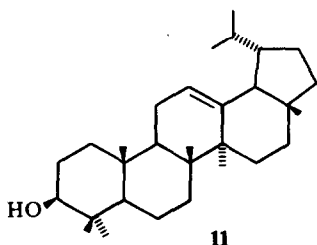


2 R = H

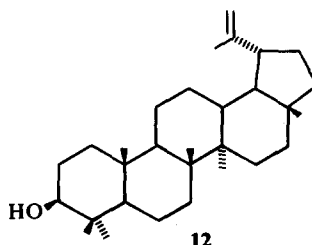
3 R = OH



	4[2]	5[2]	6[2]	7[2]	8[2]	9[2]	10[2]
R	H	OH	OH	OAc	OAc	OAc(β)	OH
R'	H	H	OH	OH	OAc	OH(α)	OAc



11



12

* 186. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate": 185. Mitt. Bohlmann, F., Natu, A. A. und Kerr, K. (1979) *Phytochemistry* 18, 489.

1, 20 mg 11 und 2 mg 12 lieferten.

Chrysanthemoides monolifera (Herbar Nr. 73/20, bei Cape Town gesammelt). 750 g Wurzeln ergaben 5 mg 1, 30 mg 5, 100 mg 7 und 200 mg 10.

Chrysanthemoides incana (Herbar Nr. 91/75, bei Cape Town gesammelt). 150 g Wurzeln ergaben 0.5 mg 1 und 100 mg 10.

Castilis nudicaulis var. *gramminifolia* (Herbar Nr. 75/82, Botanic Gardens Kirstenbosch). 120 g Wurzeln ergaben 0.5 mg 1.

Anerkennung—Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal, danken wir für die Hilfe bei der Suche und Bestimmung des Pflanzenmaterials, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1975) *Chem. Ber.* **108**, 362; Bohlmann, F., unveröffentlicht.
2. Bohlmann, F., Weickgenannt, G. und Zdero, C. (1973) *Chem. Ber.* **106**, 826; Bohlmann, F. und Grenz, M. (1978) *Chem. Ber.* **111**, 1509.
3. Bohlmann, F. und Le Van, N. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 1446; Bohlmann, F., Zdero, C. und Mahanta, P. K. (1977) *Phytochemistry* **16**, 1073.
4. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1979) *Phytochemistry* **18**, 179.
5. Norlin, T. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. und Turner, B. L., eds.). Academic Press, London.

Phytochemistry, 1979, Vol. 18, pp. 684–685. ©Pergamon Press Ltd. Printed in England.

0031-9422/79/0401-0684 \$02.00/0

TETRAHYDRODIOSPYRIN: A REDUCED BINAPHTHOQUINONE FROM THE BARK OF *DIOSPYROS MONTANA*

M. PARDHASARADHI and L. KRISHNAKUMARI

Regional Research Laboratory, Hyderabad-500 009, India

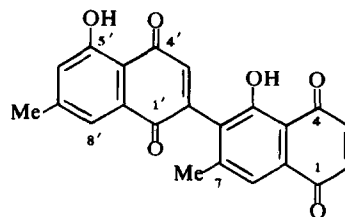
(Received 7 July 1978)

Key Word Index—*Diospyros montana*; Ebenaceae; tetrahydrodiospyrin; reduced binaphthoquinone.

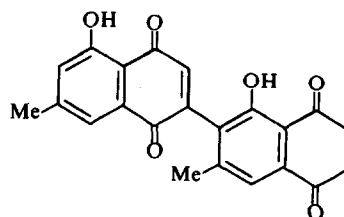
Abstract—A new reduced dimeric 7-methyljuglone isolated from the fresh bark of *D. montana* is shown to be 3',7'-dimethyl-5',6',7',8'-tetrahydro-1',5,5'-trihydroxy [2,2'-binaphthalene]-1,4,8'-trione.

The occurrence of diospyrin [1] from *D. montana* was reported previously. In our search for biogenetic precursors, we isolated β -dihydrodiospyrin [2] from the fresh bark of *D. montana* and characterised some new derivatives of diospyrin [3], which are possible artifacts of the isolation procedure. The present paper describes the isolation and structure elucidation of another reduced derivative of diospyrin from the fresh bark of *D. montana*.

TLC of the chloroform extract of freshly cut *D. montana* bark gave in addition to diospyrin (1) and β -dihydrodiospyrin (2) an unknown polar orange-red compound, which was purified by PLC and repeated column chromatography. This compound gave a violet colour with aq. alkali and underwent reversible reduction with sodium dithionite indicating that it was a quinonoid pigment. It analysed for $C_{22}H_{18}O_6$ and its MW 378 (MS) indicates that it is a dimeric 7-methyljuglone with four additional hydrogens. The IR spectrum showed bands 3450 cm^{-1} (broad, $-\text{OH}$), $2920\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ (methylenes), 1640 cm^{-1} (bonded $>\text{C}=\text{O}$) and 1670 cm^{-1} ($>\text{V}=\text{O}$). However, proof that the new



1



2