

- Part 3, p. 62. University of Washington Press, Seattle.
2. Taylor, R. L. and Mulligan, G. A. (1968) in *Flora of the Queen Charlotte Islands Part 2—Cytological Aspects of the Vascular Plants*. Canada Department of Agriculture, Ottawa.
 3. Schoennagel, E. (1931) *Bot. Jahrb.* **64**, 266.
 4. Hegnauer, R. (1973) in *Chemotaxonomie der Pflanzen*, Vol. 6, p. 306. Birkhäuser, Basel.
 5. Collins, F. W., Bohm, B. A. and Wilkins, C. K. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1099.
 6. Wilkins, C. K. and Bohm, B. A. (1976) *Can. J. Botany* **54**, 2133.
 7. Bohm, B. A. and Wilkins, C. K. (1978) *Can. J. Botany* **56**, 1174.
 8. Bohm, B. A., unpublished data.
 9. Bohm, B. A. and Wilkins, C. K. (1978) *Brittonia* **30**, 327.
 10. Bohm, B. A., Collins, F. W. and Bosc, R. (1977) *Phytochemistry* **16**, 1205.
 11. Bohm, B. A. and Ornduff, R. (1978) *Madroño* **25**, 39.
 12. Bohm, B. A. and Wilkins, C. K. (1976) *Phytochemistry* **15**, 2012.
 13. Collins, F. W. and Bohm, B. A. (1974) *Can. J. Botany* **52**, 307.

NEUE FLAVONE AUS *HETEROMMA SIMPLICIFOLIUM*

FERDINAND BOHLMANN und ULRICH FRITZ

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

(Eingegangen am 24 November 1978)

Key Word Index—*Heteromma simplicifolium*; *H. decurrens*; *Microglossa mespilifolia*; Compositae; new flavones; C₁₇-acetylenes.

Vertreter der südafrikanischen Gattung *Heteromma* (Tribus Astereae) sind bisher noch nicht untersucht worden. Wir haben daher zwei Arten, *H. decurrens* (DC.) O. Hoffm. und *H. simplicifolium* Wood et Evans, auf ihre Inhaltsstoffe untersucht. Beide Arten enthalten die C₁₇-Acetylenverbindungen **2** und **4**, während *H. decurrens* zusätzlich **1** und *H. simplicifolium* auch **3** ergibt. Aus *H. decurrens* isoliert man weiterhin neben Sesquiterpenkohlenwasserstoffen (**5**–**7**) die Triterpene **8**–**10** und aus den oberirdischen Teilen von *H. simplicifolium* drei Flavone, die offenbar nicht bekannt sind. Hauptinhaltsstoffe sind ein Penta- und ein Tetramethoxyflavonol.

Die Konstitutionen **11** und **12** folgen aus ihren ¹H-NMR-Daten und denen der durch Acetylierung erhaltenen Diacetate. Weiterhin zeigt die Verschiebung der UV-Maxima nach Zusatz von Aluminiumchlorid das Vorliegen einer freien 3-OH-Gruppe an. Da in dem NMR-Spektrum beider Flavone ein bei tiefen Feldern liegendes Singulett zu erkennen ist, muß weiterhin eine freie 5-OH-Gruppe vorliegen; die offenbar nicht von einer O-Funktion in 6-Stellung flankiert sein kann, da nach Acetylierung eine deutliche Tieffeldverschiebung des aromatischen Protons zu beobachten ist. Die Substitution am B-Ring folgt klar aus den NMR-Spektren (s. Tabelle 1).

Nur in sehr geringer Menge isoliert man schließlich noch ein weiteres Flavonol, dem offenbar die Struktur **13** zukommt, da nach Acetylierung neben dem 6-H nur das 5'-H zu tieferen Feldern verschoben wird. Bei der Benennung der drei Flavonole haben wir das Izalpinin (3,5-Dihydroxy-7-methoxyflavon) zu grunde gelegt.

Die Wurzeln der ebenfalls südafrikanischen *Micro-*

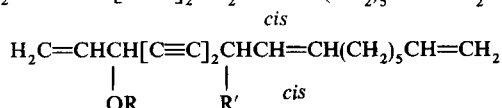
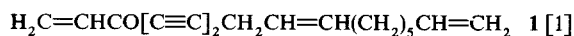
Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von **11**–**15** (CDCl₃, 270 MHz, TMS als innerer Standard)

	11	12	13	14	15
6-H	s 6.43	s 6.43	s 6.43	s 6.79	s 6.79
2'-H	d 7.77	s 7.47	d 7.77	s 7.46	d 7.80
5'-H	d 7.03	—	d 7.07	—	d 7.18
6'-H	dd 7.81	s 7.47	dd 7.73	s 7.46	dd 7.75
OMe	s 4.03 s 3.99 s 3.98 s 3.90	s 4.02 s 3.97 s 3.95 s 3.95 s 3.91	s 4.01 s 3.99 s 3.88	s 4.03 s 3.97 s 3.95 s 3.95 s 3.85	s 3.98 s 3.90 s 3.83
OH	s 12.43	s 12.35	s 12.41	—	—
OAc	—	—	—	s 2.42 s 2.39	s 2.45 s 2.37 s 2.35

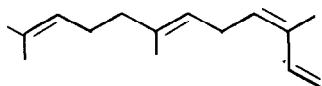
J(Hz): 2',6' = 2; 5',6' = 8.

glossa mespilifolia (Less) B. L. Robinson (Tribus Astereae) enthalten wieder **1** und **2** sowie *epi*-Friedelinol (**16**), während die oberirdischen Teile neben Linolensäure nur **5** ergaben.

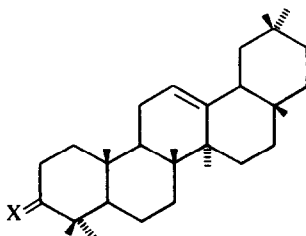
Die isolierten Inhaltsstoffe deuten auf eine enge Beziehung der Gattungen *Heteromma* und *Microglossa* mit *Nidorella* [2] und *Myriactis* [1] hin, da in der Tribus nur in diesen Gattungen Verbindungen vom Typ I-4 beobachtet wurden und für fast alle anderen Gattungen



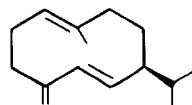
	2[1]	3[1]	4[1]
R	H	H	H
R'	H	OH	OAc



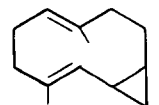
7



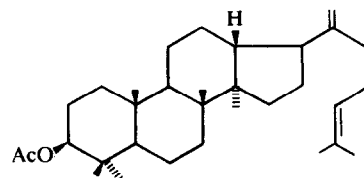
8 X = O

9 X = H, β -OH

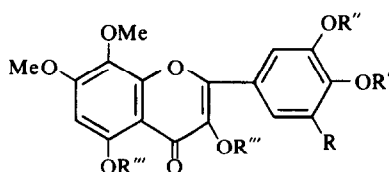
5



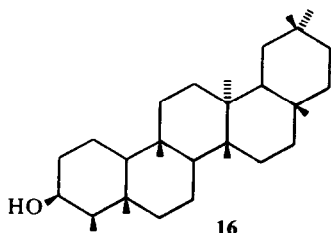
6



10



	11	12	13	14	15
R	H	OMe	H	OMe	H
R'	Me	Me	H	Me	Ac
R''	Me	Me	Me	Me	Me
R'''	H	H	H	Me	Ac



16

ergaben 1 mg 1, 3 mg 2 und 5 mg 16, während 150 g oberirdische Teile 5 mg 5 und 50 mg Linolensäure lieferten.

8,3',4'-Trimethoxyizalpinin (11). Gelbgefärbte Kristalle aus Ether/Petrol, Schmp. 214–15°. IR cm^{-1} : OH 3520, 3500–2600 (brückengebunden); CO 1655. MS: $M^+ m/e$ 374.100 (55%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8$ 374.100); $-^{\cdot}\text{Me}$ 359 (100).

8,3',4',5'-Tetramethoxyizalpinin (12). Gelbgefärbtes Öl, IR cm^{-1} : OH 3500, 3500–2600 (Brückengebunden); CO 1650. MS: $M^+ m/e$ 404.111 (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_9$ 404.111) (54%); $-^{\cdot}\text{Me}$ 389 (100). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 344, (313), 276; + AlCl_3 : 417, 357, 308, 285. 20 mg 12 erwärmte man mit 1 ml Ac_2O 5 hr auf 80°. Nach DC (Ether/Petrol 1:1) erhielt man 20 mg 14, gelbgefärbtes Öl, $^1\text{H-NMR}$: s. Tabelle 1.

4'-Hydroxy-8,3'-dimethoxyizalpinin (13). Gelbgefärbtes Öl, IR cm^{-1} : OH 3530, 3500–2600 (brückengebunden); CO 1655. MS: $M^+ m/e$ 360.084 (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$ 360.084) (51%); $-^{\cdot}\text{Me}$ 345 (100). UV(MeOH) nm: 355, 273, 257; + AlCl_3 417, 363, 304, 283. 2 mg 13 wurden wie oben acetyliert. Nach DC erhielt man 1 mg 15, gelbliches Öl, $^1\text{H-NMR}$: s. Tabelle 1.

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

LITERATUR

- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
- Bohlmann, F. und Fritz, U. (1978) *Phytochemistry* 17, 1769.
- Herz, W. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. C., eds.). Academic Press, London.

C_{10} -Acetylene charakteristisch sind. Flavone und Triterpene sind häufig in dieser Tribus gefunden worden [3].

EXPERIMENTELLES

Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether/Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether/Petrol-Gemische. IR: Beckmann IR 9 (CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen von authentischen Verbindungen.

Heteromma decurrens (Herbar Nr. 77/124). 70 g Wurzeln ergaben 6 mg 1, 100 mg 2, 1 mg 5, 1 mg 6, 1 mg Squalen und 114 mg 10, während 140 g oberirdische Teile 34 mg 2, 62 mg 4, 32 mg 5, 16 mg 6, 8 mg 7, 7 mg 9 und 5 mg 10 lieferten.

Heteromma simplicifolium (Herbar Nr. 77/117). 14 g Wurzeln ergaben 60 mg 2, 1 mg 3, 5 mg 4 und 19 mg 10, während 210 g oberirdische Teile 50 mg 2, 55 mg 4, 10 mg Phyten, 11 mg Squalen, 8 mg 8, 33 mg 10, 150 mg 11 (Ether/Petrol 1:1), 150 mg 12 (Ether/Petrol 1:1) und ca 2 mg 13 (Ether/Petrol 1:1) lieferten.

Microglossa mespilifolia (Herbar Nr. 77/171). 40 g Wurzeln