

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Dr. E. Hutton of Elkins für Pflanzen material.

LITERATUR

1. Herz, W., de Groote, R., Murari, R. und Blount, J. F. (1978) *J. Org. Chem.* **43**, 3559 (dort weitere Lit.)
2. Bohlmann, F., Mahanta, P. K., Suwita, A., Suwita, Ant., Natu, A. A., Zdero, C., Dorner, W., Ehlers, D. und Grenz, M. (1977) *Phytochemistry* **16**, 1973.
3. Zitzkowski, P., Suwita, Ant. und Fiedler, L. (1978) *Phytochemistry* **17**, 2101 (dort weitere Lit.)
4. Atal, C. K., Dhar, K. L. und Pelter, A. (1967) *J. Chem. Soc. (London)* 2228.
5. Bohlmann, F., Mahanta, P. K., Natu, A. A., King, R. M. und Robinson, H. (1978) *Phytochemistry* **17**, 471.

Phytochemistry, 1979, Vol. 18, pp. 1403–1405. © Pergamon Press Ltd. Printed in England.

0031-9422/79/0801-1403 \$02.00/0

NEUE TREMETON-DERIVATE AUS *PARASTREPHIA LEPIDOPHYLLA*

FERDINAND BOHLMANN*, ULRICH FRITZ* und ROBERT M. KING†

* Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany;

† Smithsonian Institution, Washington, D.C., U.S.A.

(Eingegangen am 24 November 1978)

Key Word Index—*Parastrephia lepidophylla*; Astereae; Compositae; new tremetone derivative; new cinnamic acid derivatives.

Wie die meisten südamerikanischen Gattungen der Tribus Astereae ist auch *Parastrephia* chemisch noch nicht untersucht worden [1]. Die Wurzeln der in Bolivien heimischen *P. lepidophylla* (Wedd.) Cabr. enthalten neben kleinen Mengen nicht identifizierter Triterpene Methoxytremeton (2), während die oberirdischen Teile Tremeton (1), 2, *p*-Cumarsäuremethylester (13), Umbelliferon (14), Isofraxidin (15), Scopoletin (16), 4-Hydroxy-3-methoxypropiofenon (17) und *p*-Hydroxyacetophenon (18) ergeben. Daneben isoliert man ein Tremeton-Derivat, das an C-11 eine mit *p*-Cumarsäure veresterte OH-Gruppe trägt (3). Die Konstitution folgt eindeutig aus dem ¹H-NMR-Spektrum des entsprechenden Acetats 4 (s. Tabelle 1). Weiterhin isoliert man neben Zimtsäure die beiden Ester 5 und 6

sowie 8, 10 und 11, bei denen es sich jedoch evt. um Artefakte handelt, da der Extrakt zur Abtrennung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Methanol digeriert wurde. Die erhebliche Konzentration relativ saurer Phenolverbindungen schliesst daher eine Methanolyse nicht aus. Die Konstitutionen folgen wiederum klar aus den spektroskopischen Daten. Überblickt man die Inhaltsstoffe, so fällt das Überwiegen von Abkömmlingen der Zimtsäure und von *p*-Hydroxyacetophenon sowie das Fehlen von Acetylenverbindungen und von Labdan- bzw. Clerodan-Derivaten ins Auge, die bei *Baccharis*-Arten, die mit *Parastrephia* in eine Subtribus eingeordnet werden, häufig sind. Einige *Baccharis*-Arten enthalten jedoch auch Tremeton-Derivate [5]. Zweifellos müssen weitere Vertreter der südamerikan-

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von 3–5 und 7–12 (270 MHz, CDCl₃, TMS als innerer Standard)

	3*	4†	5	7	8	9	10	11	12
2-H	<i>dd</i> (<i>br</i>) 5.45	<i>dd</i> (<i>br</i>) 5.44	1-H	} <i>m</i> 7.38	<i>d</i> 7.09	<i>d</i> 6.82	<i>d</i> 7.07	<i>d</i> 6.81	<i>d</i> 7.07
3-H	<i>dd</i> (<i>br</i>) 3.50	<i>dd</i> (<i>br</i>) 3.50	2,6-H						
3'-H	<i>dd</i> 3.24	<i>dd</i> 3.23	3,5-H	<i>m</i> 7.52	<i>d</i> 7.43	<i>d</i> 7.26	<i>d</i> 7.37	<i>d</i> 7.19	<i>d</i> 7.28
4-H	<i>d</i> 7.83	<i>d</i> 7.88	7-H	<i>q</i> 6.03	<i>q</i> 6.03	<i>q</i> 4.86	<i>q</i> 5.89	<i>q</i> 4.25	<i>q</i> 4.17
6-H	<i>dd</i> 7.81	<i>dd</i> 7.80	8-H	<i>d</i> 1.63	<i>d</i> 1.62	<i>d</i> 1.48	<i>d</i> 1.53	<i>d</i> 1.42	<i>d</i> 1.36
7-H	<i>d</i> 6.84	<i>d</i> 6.82	2',6'-H	<i>m</i> 7.52	<i>m</i> 7.53	—	—	—	—
9-H	<i>s</i> 2.51	<i>s</i> 2.50	3'-5'-H	<i>m</i> 7.38	<i>m</i> 7.38	—	—	—	—
11-H	<i>d</i> 4.87	<i>d</i> 4.87	7'-H	<i>d</i> 7.76	<i>d</i> 7.70	—	—	—	—
11'-H	<i>d</i> 4.79	<i>d</i> 4.80	8'-H	<i>d</i> 6.48	<i>d</i> 6.46	—	—	—	—
12-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.38	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.38							
12'-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.34	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.34	OMe	—	—		<i>s</i> 3.21	—	—
OAc	—	<i>s</i> 2.31	OAc	—	<i>s</i> 2.30	<i>s</i> 2.30	—	—	<i>s</i> 2.32
						<i>s</i> 2.07			

* Cumarsäureester: 2',6'-H *d* 7.40; 3',5'-H *d* 6.86 (*J* = 8); 7'-H *d* 7.58; 8'-H *d* 6.21 (*J* = 16); † 2',6'-H *d* 7.51; 3',5'-H *d* 7.13 (*J* = 8); 7'-H *d* 7.61; 8'-H *d* 6.31 (*J* = 16).

J (Hz): bei 3/4: 2,3 = 10; 2,3' = 7.5; 3,3' = 16; 4,6 = 2; 6,7 = 9; 11,11' = 14; bei 5–12: 2,3 = 9; 7,8 = 6; bei 5: 7,8' = 16.

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-9.8} \frac{578}{-10.4} \frac{546 \text{ nm}}{-13.1} (c = 0.48).$$

4-[1'-Cinnamoyloxy-ethyl]-phenol (6). Farbloses Öl, das nicht rein isoliert werden konnte. Man erwärmte 1 hr in 0.5 ml Ac₂O auf 70° und erhielt nach DC (Ether-Petrol 1:1) 60 mg 7, farbloses Öl, IR cm⁻¹: PhOAc 1770; C=CCO₂R 1720, 1640. MS: M⁺ m/e 310.121 (3%) (ber. für C₁₉H₁₈O₄ 310.121); -Keten 268 (45); -ACOC₆H₄CH=CHCO₂ 121 (100); MeCO⁺ 43 (44).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-9.8} \frac{578}{-10.6} \frac{546 \text{ nm}}{-12.3} (c = 0.53)$$

4-[1'-Methoxy-ethyl]-phenol (8). Farbloses Öl, IR cm⁻¹: OH 3610; Aromat 1620, 1605. MS: M⁺ m/e 152.084 (5%) (ber. für C₉H₁₂O₂ 152.084); -MeOH 120 (100).

1',1'-Bis-[4-ethylphenol]-ether (12). Farbloses Öl, IR cm⁻¹: OH 3600; Aromat 1615. MS: M⁺ m/e 258.126 (22%) (ber. für

C₁₆H₁₈O₃ 258.126); HOC₆H₄CHMe 121 (100). 10 mg 12 überführte man in 0.5 ml Ac₂O durch 3 hr Erwärmen auf 70° in das Diacetat 13, farbloses Öl, IR cm⁻¹: PhOAc 1770. MS: M⁺ m/e 342.147 (1.5%) (ber. für C₂₀H₂₂O₅ 342.147); -Keten 300 (5); HC₆H₄CHMe 121 (100); MeCO⁺ 43 (85).

LITERATUR

1. Herz, W. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. und Turner, B. L., eds.). Academic Press, London.
2. Bonner, W. A. (1961) *Tetrahedron Letters* 417.
3. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1970) *Chem. Ber.* **103**, 90.
4. Coulthard, C. E., Marshall, J. und Pyman, F. L. (1930) *J. Chem. Soc. (London)* 280.
5. Bohlmann, F., Knauf, W., King, R. M. und Robinson, H. (1979) *Phytochemistry* **18**.

STÉROLS ET REPRODUCTION SEXUÉE DU *LEPTOSHAERIA TYPHAE* EN FONCTION DE LA TENEUR DU MILIEU DE CULTURE EN XYLOSE

G. VIDAL*, L. LACOSTE*, J. ALAIS†, A. LABLACHE-COMBIER†, A. MAQUESTIAU‡, Y. VAN HARVERBEKE‡, R. FLAMMANGE‡ et H. MISPREUVE‡

Université de Lille I, *Laboratoire de Cryptogamie et †Laboratoire de Chimie Organique Physique, B.P. 36-59650 Villeneuve d'Ascq et ‡ Université de l'Etat, Laboratoire de Chimie Organique, 19 Avenue Maistriau, 7000 Mons, Belgium

(Reçu le 6 janvier 1979)

Key Word Index—*Leptosphaeria typhae*; ascomycete; fungal reproduction; cholesterol; ergosterol; effect of xylose on sterol levels.

INTRODUCTION

Le champignon *Leptosphaeria typhae* (Ascomycètes, ordre des Pléosporales, famille des Pleosporaceae), cultivé sur un milieu convenable, produit de grandes quantités de périthèces lorsqu'il est éclairé selon un rythme nycthéméral; maintenu à l'obscurité constante, il demeure stérile et strictement mycélien. Une décoction d'avoine à 20 g/l constitue un excellent milieu de culture pour ce champignon; lorsqu'il se développe sur ce substrat, sa fertilisation est très abondante et rapide; les premiers périthèces apparaissent au 7ème jour du développement. Une étude des stérols des mycéliums fertiles [1] met en évidence le seul ergostérol, alors que les colonies stériles végétant à l'obscurité contiennent une plus grande variété de ces corps. Mais le cholestérol n'est jamais détecté.

Cultivé dans les mêmes conditions sur un milieu chimiquement défini [2, 3] mis au point pour son développement, *Leptosphaeria typhae* est aussi riche en périthèces, mais l'apparition de ceux-ci est retardée de 48 hr. On constate une perturbation de sa composition stérolique, avec en particulier l'apparition de cholestérol.

Dans ce milieu, la meilleure source de carbone est le xylose et celui-ci doit être fourni en faible concentration (2.5 g/l) pour que le champignon soit fertile; si on augmente le taux de glucide, la fertilité se réduit puis disparaît. Dans ce travail, nous avons cherché à connaître l'évolution des stérols mycéliens, et en particulier de l'ergostérol et du cholestérol, lorsque l'on stérilise progressivement *Leptosphaeria typhae* par une élévation de l'apport de xylose. Cette nouvelle expérience, comme les précédentes, est basée sur l'hypothèse que les stérols pourraient jouer un rôle dans le processus de sexualisation des champignons.

RÉSULTATS

Le champignon est sexuellement fertile sur un milieu contenant seulement 2.5 g/l de xylose. A 10 g/l la production de périthèces est fortement réduite; elle devient nulle pour des concentrations en glucides plus élevées. Le poids de matière sèche augmente presque proportionnellement à la teneur du milieu en xylose jusqu'à 20 g/l.