

Vorkommen von 20-Hydroxy-ecdyson in *Vitex megapotamica*

H. Rimpler *) und G. Schulz **)

*) Institut für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin

***) Hauptlabor der Firma Schering A.G., Berlin

(Received 10 March 1967)

Seit den Arbeiten von NAKINISHI u. Mitarb. (1), GALBRAITH u. HORN (2) sowie TAKEMOTO (3) weiß man, daß Insekten-Verpuppungshormone vom Typ des Ecdysons auch in Pflanzen vorkommen können. NAKINISHI u. Mitarb. isolierten aus den Blättern von *Podocarpus nakaii* HAY (Podocarpaceae) ein 25-Desoxy-crustecdyson (Ponasteron A) und drei hydroxylreichere Verbindungen (Ponasterone B, C und D). Die Ausbeuten betragen 0,045 % für Ponasteron A und etwa 0,01 % für Ponasteron C. GALBRAITH u. HORN konnten im Holz einer weiteren *Podocarpus*-Art (*P. elatus* R.BR.) eine beträchtliche Menge von 20-Hydroxy-ecdyson nachweisen. TAKEMOTO gewann aus einer *Achyranthis*-Art (Amaranthaceae) ebenfalls 20-Hydroxy-ecdyson und das isomere Inokosteron (2,3,14,20,22,26-Hexahydroxy-cholest-7-en-6-on).

Wir können nun über die Isolierung des 20-Hydroxy-ecdysons und ähnlicher Verbindungen aus einer dritten Pflanzengattung berichten: Die Blätter von *Vitex megapotamica* (SPRENG.) MOLDENKE (Verbenaceae) enthalten ebenfalls erhebliche Mengen von Ecdyson-Derivaten (Ausbeute an Gemisch (VT₁, s. u.): 0,25 %; an kristallinem 20-Hydroxy-ecdyson: 0,088 %). Die drei genannten Gattungen sind botanisch nicht näher miteinander verwandt. Es ist daher mit einer weiten, zumindest aber sporadischen Verbreitung der Ecdyson-Derivate im Pflanzenreich zu rechnen.

Vor einiger Zeit hatten HÄNSEL, LEUCKERT, RIMPLER u. SCHAAF (4) aus den Blättern von *Vitex megapotamica* eine Substanz isoliert, die als VT₁ bezeichnet wurde. Aufgrund der Elementaranalyse und einer Molekulargewichtsbestimmung nach RAST wurde für VT₁ die empirische Formel C₃₀H₅₀O₈ ermittelt und die Verbindung als Triterpen angesehen. Das IR-Spektrum

($\nu_{C=O}=1658\text{ cm}^{-1}$) und das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}}=243\text{ nm}$, $\epsilon=13550$) zeigten eine Enongruppierung ($-C=C-C=O$) an. Weitere Versuche zur Aufklärung der Struktur wurden damals nicht unternommen. Wir haben nun das VT_1 nochmals aus der Droge isoliert und genauer untersucht. Das Isolierungsverfahren wurde etwas geändert: Wir perkolierten die Droge (500 g) mit Methanol, engten den Extrakt weitgehend ein, verdrängten das restliche Methanol durch Wasser und schüttelten im Gegenstromverfahren mit Essigester/Methanol (95:5) aus. Die Oberphasen wurden zur Trockne gebracht und der Rückstand an Perlon-säulen chromatographiert. Das VT_1 -haltige Eluat wurde dann wieder im Gegenstrom mit Essigester/Methanol ausgeschüttelt. Nach Entfernen des Essigesters erhielten wir 1,24 g eines farblosen Rückstandes vom Schmp. $226-232^\circ$. Die Ausbeute betrug also etwa 0,25 % (gegenüber 0,16 % nach dem älteren Verfahren). Der dc Vergleich (Kieselgel HF: a. Chloroform/Aethanol 1:1; b. Chloroform/Methanol 9:1, 5 mal entwickelt) dieses Rückstandes mit authentischem VT_1 zeigte, daß beide Produkte, abgesehen von quantitativen Unterschieden, identisch waren und jeweils aus mindestens vier Komponenten bestanden. Die Hauptkomponente konnten wir durch präparative Schichtchromatographie abtrennen und kristallisieren. Wir erhielten aus 100 mg unseres Rückstandes 37 mg plattenförmige Kristalle vom Schmp. $238-239^\circ$.

Das Molekulargewicht dieser Verbindung ergab sich aus dem Massenspektrum zu 480 (Ecdyson: 464). Das Massenspektrum zeigte außerdem die für die Ecdyson-Seitenkette typischen Spaltstücke bei m/e 99 und 81 sowie die charakteristischen Peaks bei m/e 462 ($M - H_2O$), 444 ($M - 2H_2O$), 426 ($M - 3H_2O$) und 408 ($M - 4H_2O$). Die Vermutung, daß es sich bei unserer Substanz um ein Hydroxy-ecdysion bzw. eine isomere Verbindung handelt, lag daher nahe. Dc verhielt sich unsere Substanz wie das 20-Hydroxy-ecdysion, sie war dagegen vom isomeren Inokosteron (2,3,14,20,22,26-Hexahydroxycholest-7-en-6-on) deutlich zu unterscheiden (Kieselgel: Chloroform/Methanol 9:1, 5 mal entwickelt; Sprühreagenz Vanillin/Schwefelsäure). Die Identität unserer Verbindung wurde dann durch Vergleich mit authentischem

20-Hydroxy-ecdyson gesichert: Der Mischschmp. war nicht erniedrigt, beide Substanzen zeigten im Calliphora-Test⁺) die gleiche Wirkung. IR-, UV- und Massenspektren stimmten überein.

Wir danken Herrn Professor Dr. R. Hänsel, Direktor des Instituts für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin, für anregende Diskussionen.

Herrn Professor Dr. A. Sehnem, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Sao Leopoldo, Brasilien, danken wir für die Beschaffung des Pflanzenmaterials.

+) Herrn Dr. Gibian und Herrn Dr. Hocks von der Fa.Schering A.G. Berlin danken wir für die Überlassung von 20-Hydroxy-ecdyson aus *Bombyx mori* (5) und für die Durchführung der vergleichenden Untersuchungen.

Literatur

1. K. Nakanishi, M. Koreeda, S. Sasaki, M.L. Chang u. H.Y. Hsu:
Chem. Commun. 1966, 915
2. M.N. Galbraith u. D.H.S. Horn: Chem. Commun. 1966, 905
3. T. Takemoto: ref. Chem. Commun. 1966, 917
4. R. Hänsel, Ch. Leuckert, H. Rimpler u. K.-D. Schaaf:
Phytochemistry 4, 19-27 (1965)
5. P. Hocks u. R. Wiechert: Tetrahedron Letters 1966, 2989