

NEUE FURANSESQUITERPENE AUS ATHANASIA-ARTEN (1).

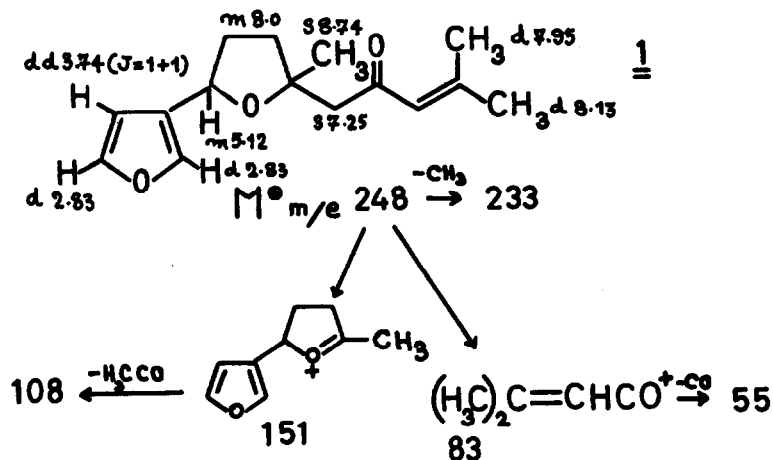
F. Bohlmann und Nagabhushan Rao

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Germany

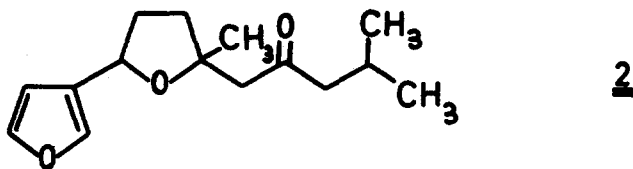
(Received in Germany 27 January 1972; received in UK for publication 4 February 1972)

Athanasia-Arten (Fam. Compositae - Tribus Anthemideae) sind bisher nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Es war daher interessant festzustellen, welche Verbindungstypen die Vertreter dieser südafrikanischen Gattung enthalten. Alle untersuchten Arten enthalten keine Acetylenverbindungen, jedoch stets Furanesquiterpene. Besonders reich an derartigen Substanzen ist Athanasia crithmifolium L. Die Wurzeln enthalten als Hauptinhaltsstoff ein linksdrehendes Keton ( $\alpha_D = -8.8^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ ,  $C = 1.6$ ), dessen spektrale Daten das Vorliegen von Dehydro-ngaion (1) erkennen lassen (2).

(IR : - C = C - CO - 1690, 1630; Furan 1510, 885/cm):

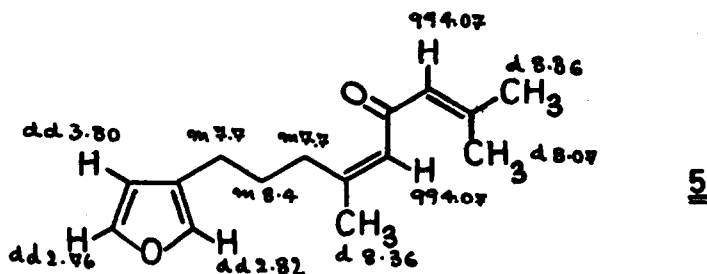
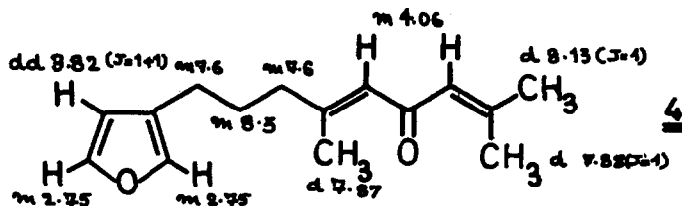
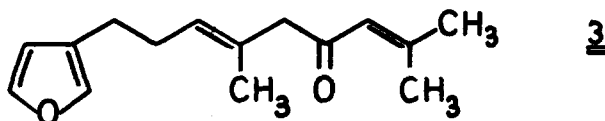


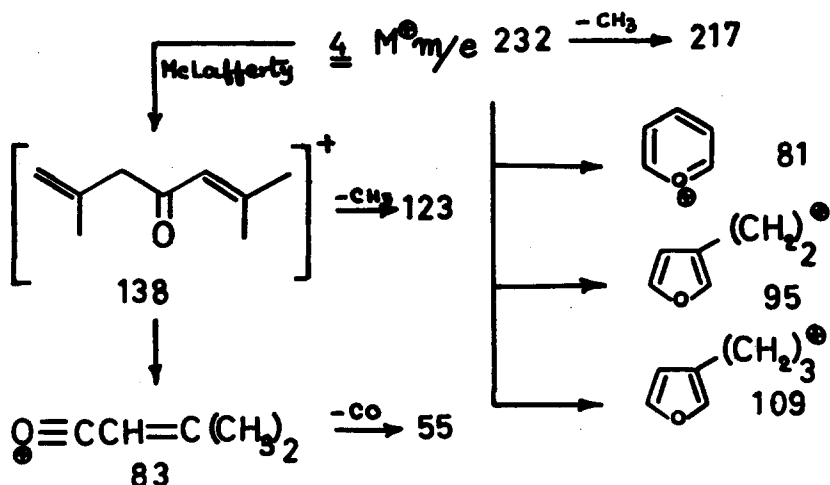
Die oberirdischen Teile enthalten auch das Ngaion (2) selbst, das ebenfalls linksdrehend ist, so dass 1 der gleichen Reihe angehören dürfte:



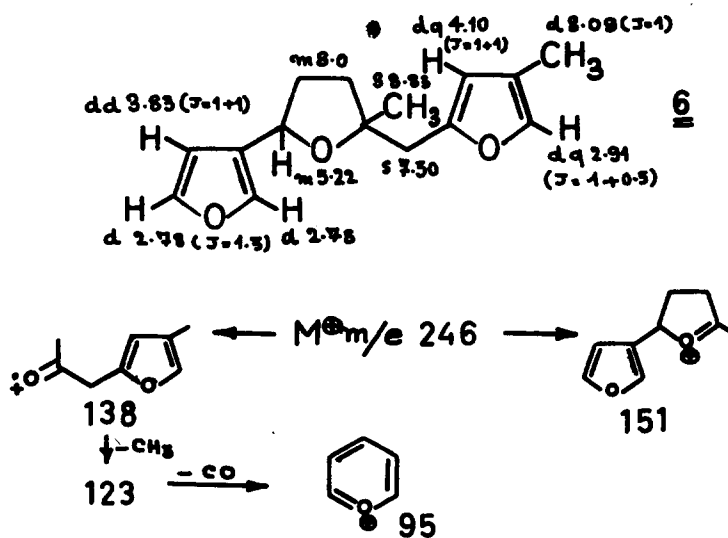
Neben 1 enthält der Wurzelextrakt noch mehrere unpolare Furane, die durch Dünnschicht- bzw. Gaschromatographie trennbar sind und deren Strukturen sich wiederum aus den spektralen Daten ableiten lassen.

Neben dem Keton 3, das bereits aus *Lasiospermum radiatum* isoliert wurde (4), findet man zwei cis-trans-isomere Ketone, die nach dem IR-Spektrum kreuzkonjugiert sind (IR : 1635/cm) und die Summenformel  $C_{15}H_{20}O_2$  besitzen. NMR- und Massenspektren sind nur vereinbar mit trans- bzw. cis-Dihydro-phymaspermon (4 und 5) (vgl. 13 (1)):



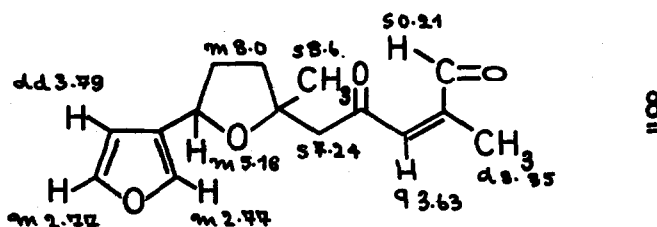
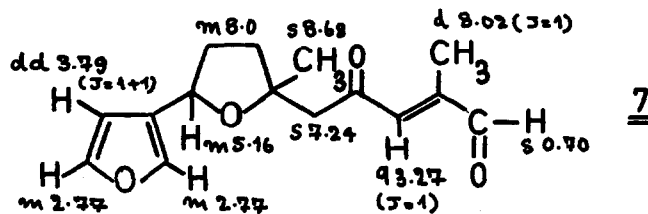


Als weitere Verbindung lässt sich ein optisch aktives Furansequiterpen ( $\alpha_D = -29.6^\circ$  (C = 2.3 in  $\text{CHCl}_3$ )) isolieren, das keine Ketogruppe enthält. Wiederum ist die Struktur 6 klar aus den spektralen Daten zu entnehmen:

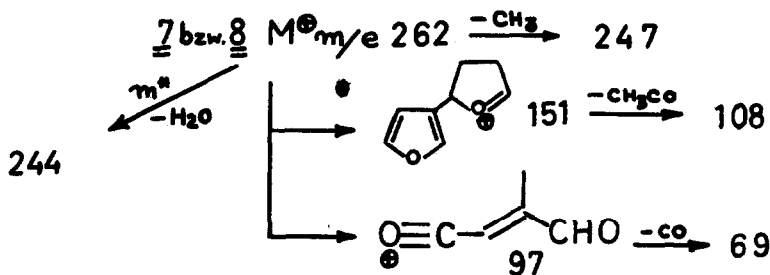


Wir möchten dieses Difuran Athanasin nennen.

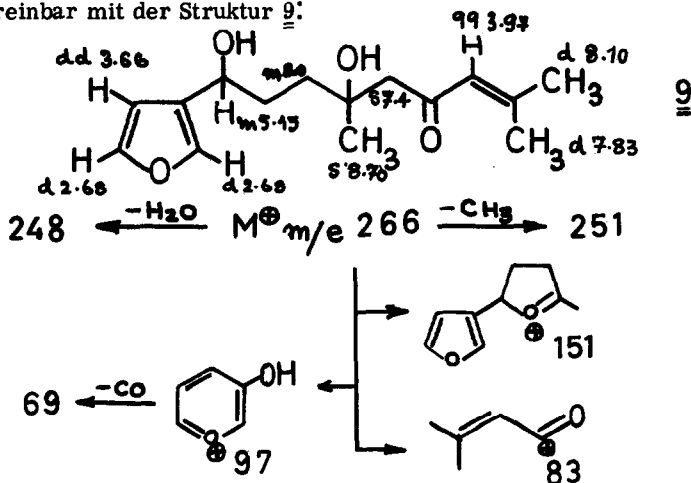
Die polaren Anteile enthalten weitere Furane. Etwas polarer als 1 sind zwei cis,trans-isomere Aldehyde (IR : 2740, 1715, 1630/cm), bei denen es sich nach den spektralen Daten um 7 und 8 handelt:



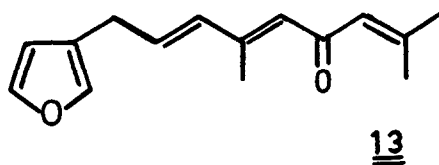
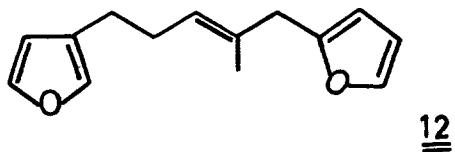
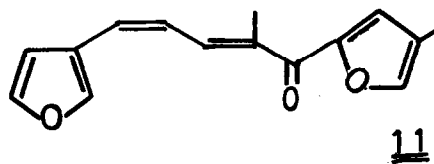
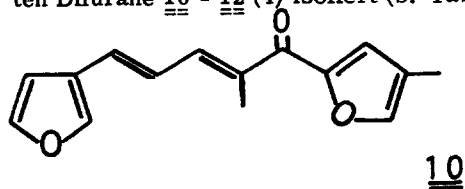
7 bzw. 8 möchten wir trans- und cis-Dehydrongaional nennen.



Das polarste Furan-Derivat konnte nicht rein erhalten werden. Die spektralen Daten sind am ehesten vereinbar mit der Struktur 9:



Die Untersuchung von vier weiteren Athanasia-Arten ergab keine neuen Furansequiterpene. Zusätzlich zu den bereits erwähnten Verbindungen wurden lediglich noch die bereits bekannten Difurane 10 - 12 (4) isoliert (s. Tabelle):



Art	Wurzeln g	Inhaltsstoffe	Blätter g	
<i>A. crithmifolia</i> L.	300	100 mg <u>1</u> , 1.5 mg <u>3</u> , 2 mg <u>4</u> , 3 mg <u>5</u> , 2 mg <u>6</u> , 5 mg <u>7</u> , 1 mg <u>8</u>	100	50 mg <u>2</u>
<i>A. acerosa</i>	10	4 mg <u>10</u> , 5 mg <u>11</u>	-	
<i>A. incisa</i> Harv.	50	4 mg <u>12</u>	-	
<i>A. trifurcata</i> L.	500	10 mg <u>10</u> , 15 mg <u>11</u>	100	12 mg <u>1</u> , 2 mg <u>2</u>
<i>A. parvifolia</i> L.	200	40 mg <u>1</u> , 50 mg <u>6</u>	200	60 mg <u>1</u>

Furanesquiterpene sind offenbar charakteristisch für einige Gattungen der Tribus Anthe-  
mideae. *Lasiospermum*-Arten enthalten 3, 10 - 12 und weitere Furane (4), *Ursinia*-Arten  
ebenfalls 10 und 11 (4), *Phymaspermum parvifolium* enthält 13 (1), *Asaemia axillaris* 10 -  
12 und *Eumorphia dregeana* DC ebenfalls 10 - 12 (5). Alle sechs Gattungen sind typisch süd-  
afrikanische (6). Die bisher untersuchten Arten dieser Gattungen enthalten im Gegensatz zu  
den übrigen dieser Tribus keine Acetylenverbindungen, so dass sie eine gewisse Sonderstel-  
lung einnehmen, was evtl. vom systematischen Standpunkt interessant sein dürfte.

- 
- (1) Terpendervative aus höheren Pflanzen, XV.;  
XIV. Mittell.: F. Bohlmann und C. Zdero, *Tetrahedron Letters* 1972 .....
- (2) T. Kubota, *Tetrahedron* 4, 68 (1958)
- (3) Die NMR-Spektren in  $CCl_4$  bzw.  $CDCl_3$  wurden im Varian -XL 100 mit TMS als innerem  
Standard, die IR-Spektren in  $CCl_4$  im Beckman IR 9 und die Massenspektren im MS 9 der  
AEI (Direkteinlass) aufgenommen.
- (4) H. Bornowski, Privatmittel.
- (5) F. Bohlmann und C. Zdero, unveröffentlicht
- (6) Wir danken den Botanikern des National Botanic Garden Kirstenbosch, Südafrika, für  
die Hilfe bei Beschaffung und Bestimmung des Pflanzenmaterials.  
Der DFG danken wir für eine Reisebeihilfe.  
N. R. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für das ihm gewährte  
Stipendium.