

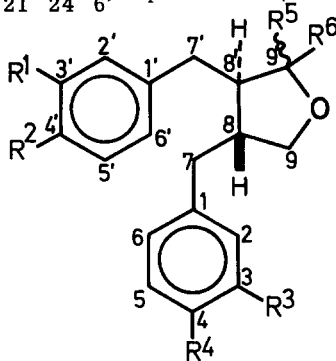
3, 4-DIMETHOXY-3, 4-DESMETHYLENDIOXYCUBEBIN, EIN NEUES LIGNAN AUS  
ARISTOLOCHIA TRIANGULARIS

G. Rücker und B. Langmann<sup>1)</sup>

Institut für pharmazeutische Chemie der Westfälischen  
Wilhelms-Universität Münster

(Received in Germany 17 November 1977; received in UK for publication 12 December 1977)

Aus der brasilianischen Kletterpflanze *Aristolochia triangularis* Chamisso<sup>2)</sup> (Aristolochiaceae) wurde ein neues Lignan, 3, 4-Dimethoxy-3, 4-desmethylendioxycubebin<sup>3)</sup> (**1a**) (C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>, Fp. =89-91° (Äther)) isoliert.

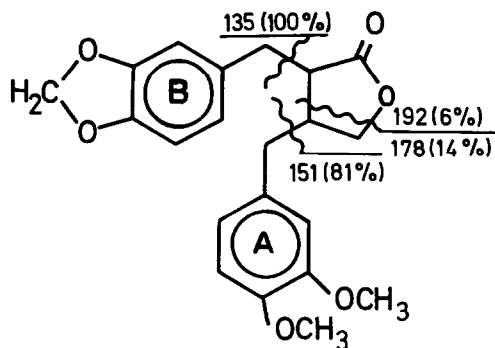
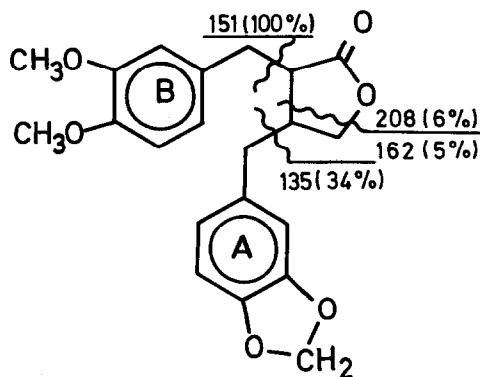


- 1a)** R<sup>1</sup> R<sup>2</sup>:OCH<sub>2</sub>O; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>:CH<sub>3</sub>O; R<sup>5</sup>:OH; R<sup>6</sup>:H  
**1b)** R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>:CH<sub>3</sub>O; R<sup>3</sup> R<sup>4</sup>:OCH<sub>2</sub>O; R<sup>5</sup>:OH; R<sup>6</sup>:H  
**2)** R<sup>1</sup> R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> R<sup>4</sup>:OCH<sub>2</sub>O; R<sup>5</sup>:OH; R<sup>6</sup>:H  
**4)** R<sup>1</sup>:CH<sub>3</sub>O; R<sup>2</sup>:OH; R<sup>3</sup> R<sup>4</sup>:OCH<sub>2</sub>O; R<sup>5</sup> R<sup>6</sup>:O

Die spektroskopischen Daten der Verbindung ähneln den Daten des (-)-Cubebins (**2**)<sup>4)</sup>, das ebenfalls in *A. triangularis* nachgewiesen wurde<sup>1)</sup>. UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> =282 nm (4730); 229 nm (8505). - IR (KBr): 3340 cm<sup>-1</sup>(OH); 1603, 1587, 1510, 1500 cm<sup>-1</sup> (Aromat); 2770 cm<sup>-1</sup> (Methylenedioxy); 2825 cm<sup>-1</sup>(aromat. CH<sub>3</sub>O). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): 2. 0-2. 85 (7H, m; H7, H7', H8, H8', OH); 3. 48-4. 2 (2H, m; H9); 3. 82 und 3. 86 (6H, zwei s; aromat. CH<sub>3</sub>O); 5. 23 (1H, s; -CHOH); 5. 92 (2H, s; OCH<sub>2</sub>O); 6. 46-6. 88 (6H, m;aromat. H).

Im MS (70 eV) trat der Basispeak bei m/e 151 auf. Offenbar trifft für das Lignan eher die Struktur **1a** als **1b** zu, da nach Eliminierung von H<sub>2</sub>O (m/e 354 (16%)) aus C8'-C9' die Spaltung an C7-C8 (allylische Spaltung) bevorzugt gegenüber C7'-C8' sein sollte.

Diese Annahme bestätigt sich beim Vergleich des durch Jones-Oxidation<sup>5)</sup> des neuen Lignans erhaltenen Lactons (ν<sub>CO</sub>=1762 cm<sup>-1</sup>) mit dem Kusunokinin<sup>6)</sup> (bzw. einem Abbau-  
produkt des Helianthoidins)<sup>7)</sup> (**3a**) und dem Methylierungsprodukt **3b** des Pluviatolids<sup>8, 9)</sup> (**4**)

3a3b Methylpluviatolid

( $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ). IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Lactons stimmen mit den Angaben für 3a überein und zeigen gegenüber 3b geringe Unterschiede. Der Vergleich der relativen Intensitäten der wichtigsten Bruchstücke im Massenspektrum war nur mit 3b möglich, da für 3a in der Literatur<sup>6, 7)</sup> Angaben nicht vorliegen. Die bevorzugte Abspaltung des Aromaten B<sup>7, 8)</sup> führt im Falle von 3b zu  $m/e$  151 (100%), während das aus 1a erhaltene Lacton  $m/e$  135 (100%) bildet. Entsprechend liegen die Signale für die Abspaltung des Aromaten A bei  $m/e$  135 (34%), bzw.  $m/e$  151 (81%). Weitere charakteristische Unterschiede bilden die Fragmentierungen des Lactonringes. Damit besitzt das Oxidationsprodukt der neuen Verbindung offenbar die Struktur 3a und somit das neue Lignan die Struktur 1a.

Da die ORD für 3, 4-Dimethoxy-3, 4-desmethyldioxy-cubebin (1a) und Cubebin (2) zwischen 240 und 400 nm einen gleichartigen Verlauf aufweist, kann angenommen werden<sup>7, 8)</sup>, daß 1a ebenfalls eine 8R, 8'R- Anordnung besitzt.

#### Literatur:

- 1) Teile der geplanten Dissertation, Universität Münster.
- 2) Ph. A. Babcock und M. W. Quimby, *J. Pharm. Sci.* 51, 555 (1962).
- 3) 3-(1, 3-Benzodioxol-5-ylmethyl) tetrahydro-4-[(3, 4-dimethoxy-phenyl) methyl]-2-furanol
- 4) J. E. Batterbee, R. S. Burden, L. Crombie und D. A. Whiting, *J. Chem. Soc. (C)* 1969, 2470.
- 5) K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* 1946, 39.
- 6) D. Takaoka, N. Takamatsu, Y. Saheki, K. Kono, Ch. Nakaoka und M. Hiroi, *Nippon Kagaku Kaishi* 1975, 2192; ref. *C. A.* 84, 71488 (1976).
- 7) R. S. Burden, L. Crombie und D. A. Whiting, *J. Chem. Soc. (C)* 1969, 693.
- 8) J. E. T. Corrie, G. H. Green, E. Ritchie und W. C. Taylor, *Aust. J. Chem.* 23, 133 (1970).
- 9) Wir danken W. C. Taylor für die Überlassung einer Probe Pluviatolid.