

## DIOSCOREACEAE

WEITERE PHENANTHRENE AUS DEM RHIZOM VON  
*TAMUS COMMUNIS*\*

J. REISCH, M. BÁTHORY, K. SZENDREI, I. NOVÁK und E. MINKER

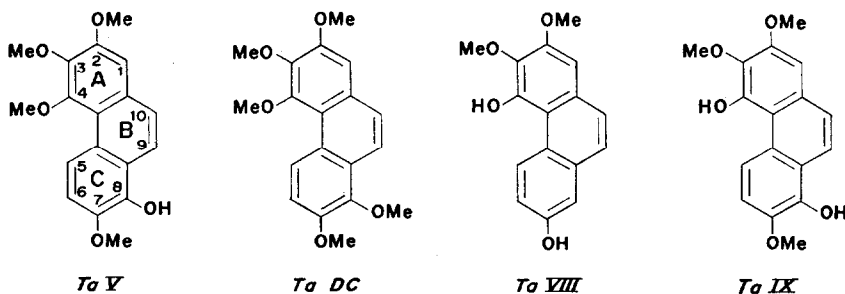
Institut für pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster/W.,  
Pharmakognostisches Institut und Pharmakologisches Institut der Medizinischen  
Universität Szeged (Ungarn)

(Eingegangen 25. August 1972. Angenommen 1. Oktober 1972)

**Key Word Index**—*Tamus communis*; Dioscoreaceae; phenanthrenes.

Natürliche stickstofffreie Phenanthren-Derivate wurden erstmalig im Rhizom von *Tamus communis*,<sup>1,2</sup> später auch im Kernholz von *Combretum spec.* aufgefunden.<sup>3,4</sup> In Fortführung früherer Untersuchungen konnten aus dem Tamus-Rhizom zwei weitere Phenanthrene (*Ta VIII* u. *Ta IX*) angereichert und über ihre Acetyl-Derivate isoliert werden. Von dem bereits früher beschriebenen *Ta V*<sup>1</sup> konnten nun zur Strukturaufklärung ausreichende Mengen gewonnen werden.

Das Substitutionsmuster von *Ta V* ergibt sich aus der Lage des H1-Singulets (Ring A) und des AB-Systems (Ring C), die mit den früher gemessenen Werten<sup>1</sup> übereinstimmt. *Ta V* läßt sich mit ätherischer CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lösung quantitativ zum 2,3,4,7,8-Pentamethoxyphenanthren umsetzen. Die gleiche Verbindung (*Ta DC*) ist Bestandteil des Lipid-extraktes von *T. communis*, in dem sie DC nachgewiesen werden konnte. Die Zuordnung der phenolischen Gruppe an das C8 läßt sich aus den Positionen der Methoxy-Gruppen im Molekül ableiten. Die  $\delta$ -Werte der Methoxy-Resonanzen in den bisher untersuchten Polymethoxyphenanthrenen<sup>1,3,4,7</sup> zeigen bei analogem Substitutionsmuster annähernd folgendes Verhalten: C8 > C4 ~ C2, C7 > C3, C6<sup>3+</sup>. Aus den bei *Ta V* erhaltenen Werten (9Hs > 3Hs) resultiert die angegebene Struktur. Ob das C1-OH (unter vergleichbaren Meßbedingungen)



\* Mitt. XLIII "Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie". Mitt. XLII J. REISCH, H.-J. KOMMERT und H. MÖLLMANN, *Naturwissenschaften*, **59**, 364 (1972).

<sup>2+</sup> 60 MHz (*Ta V*), 100 MHz (*Ta VIII*-Acetat u. *Ta IX*-Acetat), TMS = 0 ppm (int. standard).

<sup>3+</sup> Bei den KMR-Spektren verschiedener Aporphine wurden analoge Regelmäßigkeiten beobachtet.<sup>12-14</sup>

<sup>1</sup> J. REISCH, M. BÁTHORY, K. SZENDREI, E. MINKER und I. NOVÁK, *Tetrahedron Letters* **67** (1969).

<sup>2</sup> J. REISCH, M. BÁTHORY, I. NOVÁK und K. SZENDREI, *Herba Hung.* **9**, 43 (1970).

<sup>3</sup> R. M. LETCHER und L. R. M. NHAMO, *J. Chem. Soc. C*, 3070 (1971).

<sup>4</sup> R. M. LETCHER, L. R. M. NHAMO und I. T. GUMIRO, *J. Chem. Soc. (Perkin I)*, 206 (1972).

für die gegenüber dem *Ta I* und *Ta IV* (2,7,8-Trimethoxy-(bzw. 2,8-Dimethoxy-7-hydroxy-) 3,4-methylendioxyphenanthren)<sup>1</sup> ins tiefere Feld verschobene H9-Absorption verantwortlich zu machen ist, läßt sich durch den Mangel an Vergleichsmaterial nicht entscheiden.

Bei *Ta VIII*-Acetat verursachen das H5, H6 und H8 ein ABX-System, das vom 2H-Singulett des H9 und H10 überlagert wird (vgl.<sup>5,6</sup>). Die Zuordnung einer OH-Gruppe an das C7 läßt sich aus dem Befund ableiten, daß der Austausch einer Methoxy- gegen eine Acetoxy-Gruppe am C7 (bzw. C2) die Resonanz des H8 (bzw. H1) um 0,3–0,5 ppm nach niedrigerer Feldstärke verschiebt (Vergleichswerte s. 3,7).<sup>3+</sup> Die zweite OH-Gruppe ist kryptophenolisch und demnach am C4 (s. *Ta IX*-Acetat).

Für *Ta IX* folgert sich die Stellung der Substituenten am Ring C durch das H5, H6-AB-System.<sup>1</sup> Da sich *Ta IX* durch Methylieren (s. *Ta V*) nicht in *Ta DC* überführen läßt, besitzt es eine kryptophenolische (4-ständige) OH-Gruppe. Die Position der zweiten OH-Gruppe ergibt sich neben der chemischen Verschiebung der Methoxy-Signale (s.o.: 6Hs > 3Hs) aus der Absorption des H6, die ebenfalls eine benachbarte Methoxygruppe wahrscheinlich macht (s. *Ta VIII*-Acetat). Hinsichtlich der Lage des AB-Quartetts für das H9 und H10 verhält sich *Ta IX*-Acetat wie einige Phenanthro-[1,2-b]-furane und verwandte Verbindungen.<sup>8,9</sup> Dessen ungeachtet, dürfte ein 2H-Singulett (H9, H10) bei  $7,5 \pm 0,1$ —entgegen anderen Angaben<sup>3</sup>—kein Kriterium sein für Phenanthrene, die am C1 und C8 unsubstituiert sind. Zwar findet sich in den KMR-Spektren einiger derartiger Aromaten dieses Merkmal,<sup>1,3–6,10</sup> andere verhalten sich jedoch regelwidrig.<sup>1,3,7,10,11</sup> Neben Art und Stellung der Substituenten am Phenanthren-Gerüst sind auch die Meßbedingungen von Bedeutung, da z.B. für das 2,3,6,7-Tetramethoxyphenanthren sowohl ein 2H-Singulett (7,49)<sup>3</sup> als auch ein AB-Quartett (7,46 u. 7,64 (J 9 Hz)<sup>7</sup> ermittelt wurden.

#### EXPERIMENTELLES

Über die Isolierung der Phenanthrene aus *Tamus communis* wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

*Ta V*: Schmp.: 182–183° (Me.); MG 314 (MS) C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{Chf}}$ : 364; 347; 330; 309; 295 nm (log  $\epsilon$ : 3,23; 3,15; 4,02; 4,03). KMR<sup>2+</sup>: 3,92s (3H) u. 3,95s (9H) (MeO–); 7,1s (1H) H<sub>1</sub>; 7,28d (1H) (J 9 Hz) H<sub>6</sub>; 7,6d (1H) (J 9 Hz) H<sub>10</sub>; 7,88d (1H) (J 9 Hz) H<sub>9</sub>; 9,2d (1H) (J 9 Hz) H<sub>5</sub>.

*Ta VIII*-Acetat: Schmp.: 157–158° (P.Ac.); MG 354 (MS) C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{Chf}}$ : 354; 337; 322; 301; 288; 280; 260 nm (log  $\epsilon$ : 2,80; 2,80; 2,76; 3,91; 4,10; 4,22; 4,83). KMR: 2,3s (3H) u. 2,4s (3H) (AcO–); 3,9s (3H) u. 3,95s (3H) (MeO–); 7,13s (1H) H<sub>1</sub>; 7,37dd (1H) (J 9 u. 2,5 Hz) H<sub>6</sub>; 7,58d (1H) (J 2,5 Hz) H<sub>8</sub>; 7,62s (2H) H<sub>9</sub> u. H<sub>10</sub>; 9,45d (1H) (J 9 Hz) H<sub>5</sub>.

*Ta IX*-Acetat: Schmp.: 142–146° (P.Ac.); MG 384 (MS) C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{Chf}}$ : 356; 340; 322; 306; 291; 284; 263 nm (log  $\epsilon$ : 3,09; 3,14; 3,04; 4,22; 4,24; 4,37; 5,00). KMR: 2,37s (3H) u. 2,5s (3H) (AcO–); 3,85s (3H) u. 4,92s (6H) (MeO–); 7,13s (1H) H<sub>1</sub>; 7,32d (1H) (J 9 Hz) H<sub>6</sub>; 7,66d (1H) (J 9 Hz) H<sub>10</sub>; 8,1d (1H) (J 9 Hz) H<sub>9</sub>; 9,23d (1H) (J 9 Hz) H<sub>5</sub>.

<sup>5</sup> A. BERG, H. J. JAKOBSEN und S. R. JOHANSEN, *Acta Chem. Scand.* **23**, 567 (1969).

<sup>6</sup> P. BAUMGARTNER, R. PAIONI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* **54**, 266 (1971).

<sup>7</sup> H. ERDTMAN und A. RONLÁN, *Acta Chem. Scand.* **23**, 249 (1969).

<sup>8</sup> K. STÖCKEL, W. STÖCKLIN und T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta* **52**, 1461 (1969).

<sup>9</sup> R. H. MARTIN, N. DEFAY und F. GEERTS-EVRARD, *Tetrahedron* **21**, 2435 (1965).

<sup>10</sup> A. REGNAULT und P. CANONNE, *Tetrahedron* **25**, 2349 (1969).

<sup>11</sup> K. D. BARTLE, D. W. JONES und R. S. MATTHEWS, *Tetrahedron* **25**, 2701 (1969).

<sup>12</sup> M. J. VERNENGO, *Experientia* **19**, 294 (1963).

<sup>13</sup> S. R. JOHNS und J. A. LAMBERTON, *Austral. J. Chem.* **19**, 297 (1966).

<sup>14</sup> S. R. JOHNS, J. A. LAMBERTON und A. A. SIOUMIS, *Austral. J. Chem.* **19**, 2331 (1966).