

DIOSCOREACEAE

WEITERE PHENANTHRENE AUS DEM RHIZOM VON
*TAMUS COMMUNIS**

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

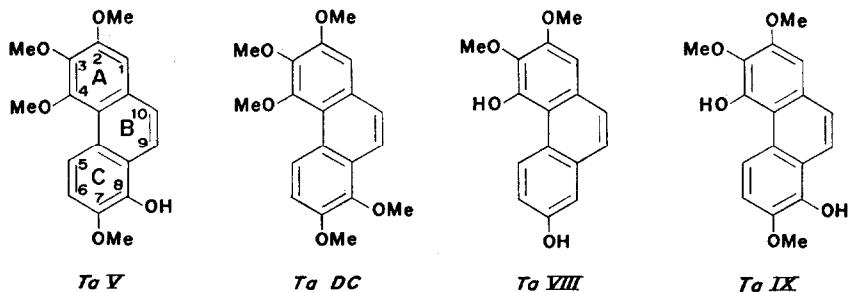
Institut für pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster/W.,
Pharmakognostisches Institut und Pharmakologisches Institut der Medizinischen
Universität Szeged (Ungarn)

(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*,^{1,2} später auch im Kernholz von *Combretum* spec. aufgefunden.^{3,4} 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*¹ konnten nun zur Strukturaufklärung ausreichende Mengen gewonnen werden.

Das Substitutionsmuster von *Ta V* ergibt sich aus der Lage des H1-Singuletts (Ring A) und des AB-Systems (Ring C), die mit den früher gemessenen Werten¹ übereinstimmt. *Ta V* lässt sich mit ätherischer CH₂N₂-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 δ-Werte der Methoxy-Resonanzen in den bisher untersuchten Polymethoxyphenanthrenen^{1,3,4,7} zeigen bei analogem Substitutionsmuster annähernd folgendes Verhalten: C8 > C4 ~ C2, C7 > C3, C6³⁺. 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).

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

³⁺ Bei den KMR-Spektren verschiedener Aporphine wurden analoge Regelmäßigkeiten beobachtet.¹²⁻¹⁴

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

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

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

⁴ 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)¹ 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.^{5,6}). 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).³⁺ 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.¹ 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.^{8,9} Dessen ungeachtet, dürfte ein 2H-Singulett (H9, H10) bei $7,5 \pm 0,1$ —entgegen anderen Angaben³—kein Kriterium sein für Phenanthrene, die am C1 und C8 unsubstituiert sind. Zwar findet sich in den KMR-Spektren einiger derartiger Aromaten dieses Merkmal,^{1,3–6,10} andere verhalten sich jedoch regelwidrig.^{1,3,7,10,11} 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)³ als auch ein AB-Quartett (7,46 u. 7,64 (*J* 9 Hz)⁷ 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) $C_{18}H_{18}O_5$; $\lambda_{\text{max}}^{\text{Chlf}}$: 364; 347; 330; 309; 295 nm (log ϵ : 3,23; 3,15; 4,02; 4,03). KMR²⁺: 3,92s (3H) u. 3,95s (9H) (MeO-); 7,1s (1H) H₁; 7,28d (1H) *J* 9 Hz) H₆; 7,6d (1H) (*J* 9 Hz) H₁₀; 7,88d (1H) (*J* 9 Hz) H₉; 9,2d (1H) (*J* 9 Hz) H₅.

Ta VIII-Acetat: Schmp.: 157–158° (P.Ae.); MG 354 (MS) $C_{20}H_{18}O_6$; $\lambda_{\text{max}}^{\text{Chlf}}$: 354; 337; 322; 301; 288; 280; 260 nm (log ϵ : 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) H₁; 7,37dd (1H) (*J* 9 u. 2,5 Hz) H₆; 7,58d (1H) (*J* 2,5 Hz) H₈; 7,62s (2H) H₉ u. H₁₀; 9,45d (1H) (*J* 9 Hz) H₅.

Ta IX-Acetat: Schmp.: 142–146° (P.Ae.); MG 384 (MS) $C_{21}H_{20}O_7$; $\lambda_{\text{max}}^{\text{Chlf}}$: 356; 340; 322; 306; 291; 284; 263 nm (log ϵ : 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) H₁; 7,32d (1H) (*J* 9 Hz) H₆; 7,66d (1H) (*J* 9 Hz) H₁₀; 8,1d (1H) (*J* 9 Hz) H₉; 9,23d (1H) (*J* 9 Hz) H₅.

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

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

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

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

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

¹⁰ A. REGNAULT und P. CANONNE, *Tetrahedron* **25**, 2349 (1969).

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

¹² M. J. VERNENGO, *Experientia* **19**, 294 (1963).

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

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