

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Terpenderivate aus höheren Pflanzen, XI<sup>1)</sup>

**Prutenin, 4-Angeloyloxy-pruteninon  
sowie 4-Acetoxy-pruteninon und -isopruteninon —  
vier neue Sesquiterpenlactone aus *Laserpitium prutenicum* L.**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 8. Februar 1971)

■  
Aus dem Wurzelextrakt von *Laserpitium prutenicum* L. wurden vier neue Sesquiterpenlactone (1, 5–7) isoliert. Die Strukturen werden spektroskopisch sowie durch Abbaureaktionen geklärt.

Terpene Derivatives from Higher Plants, XI<sup>1)</sup>

**Prutenin, 4-Angeloyloxypruteninone, and 4-Acetoxypruteninone and -isopruteninone —  
Four New Sesquiterpene Lactons from *Laserpitium prutenicum* L.**

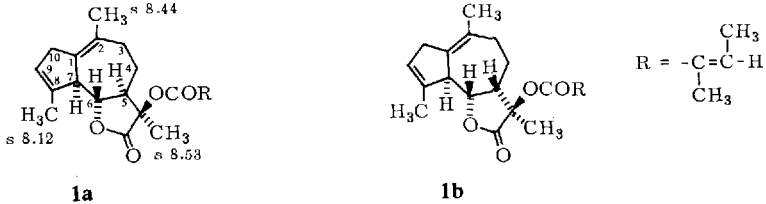
From the root extract of *Laserpitium prutenicum* L. four new sesquiterpene lactons (1, 5–7) have been isolated. The structures are elucidated by spectral data as well as by degradation reactions.

■  
Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Inhaltsstoffe von Umbelliferen haben wir den Wurzelextrakt von *Laserpitium prutenicum* L. (Preußisches Laserkraut) untersucht. Diese Pflanze enthält nur eine Spur Falcarinolon<sup>2)</sup>, die bei Umbelliferen häufig anzutreffenden Terpene  $\beta$ - und  $\gamma$ -Terpinen und das Phenylpropan-Derivat Myristicin, das ebenfalls aus mehreren Vertretern dieser Familie isoliert wurde. Daneben findet man mehrere  $\gamma$ -Lactone (IR: 1800/cm). Bei der am schwächsten polaren, optisch aktiven Substanz der Summenformel C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, die wir *Prutenin* nennen, handelt es sich nach dem NMR-Spektrum um einen Angelicaester [dq 8.12 (3H,  $J = 1.5 + 1.5$  Hz), dq 8.04 (3H,  $J = 7 + 1.5$ ) und qq 3.91 (1H,  $J = 7 + 1.5$ )]. Die weiteren NMR-Signale lassen erkennen, daß zwei Methylgruppen an Doppelbindungen vorhanden sind [s (br) 8.12 (3H) und s (br) 8.44 (3H)], während eine weitere Methylgruppe ein scharfes Singulett bei 8.53 (3H) zeigt und daher wahrscheinlich der Lacton-Methylgruppe zuzuordnen ist, die demnach an einem tertiären C-Atom stehen muß. Da im NMR-Spektrum kein Signal zu erkennen ist, das einer sekundären Estergruppe entsprechen würde, dürfte der Angelicaester an dem erwähnten tertiären C-Atom stehen. Signale bei 6.51 (dm, 1H,  $J = 11$  Hz) und bei 5.40

<sup>1)</sup> X. Mittel.: F. Bohlmann und M. Grenz, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 1453.

<sup>2)</sup> F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowski und K. M. Kleine, Chem. Ber. **94**, 958 (1961).

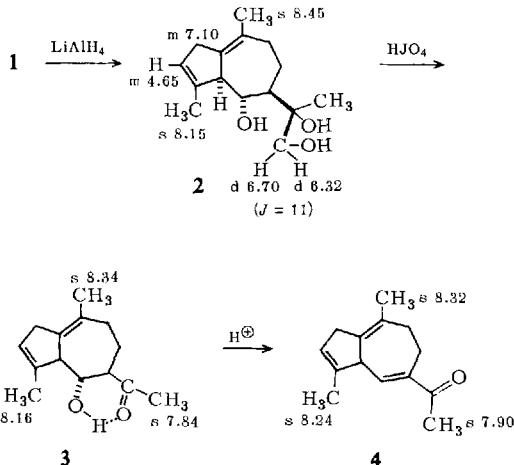
(dd, 1H,  $J = 11 + 9$ ) sowie bei 7.06 (m, 2H) und 4.56 (m, 1H) lassen somit vermuten, daß ein Guajanolid vorliegt. Eine eingehende Untersuchung der Stereochemie an Hand von Dreiding-Modellen zeigt, daß unter Berücksichtigung der NMR-Daten nur die Struktur **1** mit den Konfigurationen **1a** oder **1b** in Betracht kommt.



$H^{10}$  m  $\tau$  7.06;  $H^9$  m 4,56;  $H^7$  dm 6,51;  $H^6$  dd 5.40;  
 $H^5-H^3$  m 7.5-8.3 ( $J_{6,7} = 11$ ;  $J_{5,6} = 9$  Hz) ( $\text{CCl}_4$ )

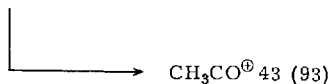
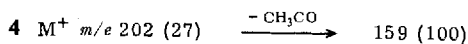
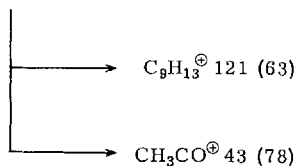
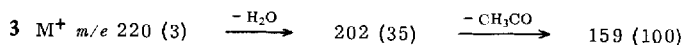
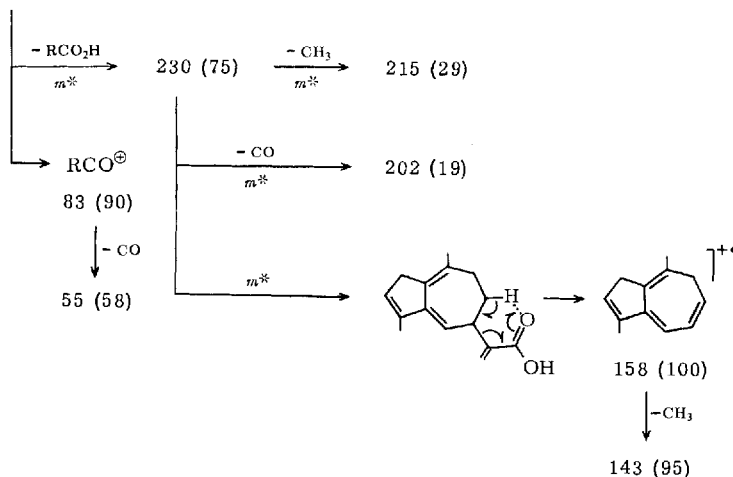
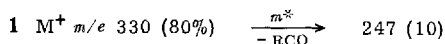
Die Stellung des Esterrestes folgt aus der erheblichen Verschiebung des Signals des Protons an C-6 (dd 5.40), während die *trans*-Stellung der Protonen an C-7 und C-6 aufgrund der Kopplung von 11 Hz angenommen werden muß. Die 9 Hz betragende Kopplung zwischen den Protonen an C-6 und C-5 ist sowohl mit der Konfiguration **1a** als auch mit **1b** vereinbar, mit **1b** jedoch nur, wenn man eine Wannenförmigkeit annimmt, so daß im Prutenin wahrscheinlich die Konfiguration **1a** vorliegt.

Durch Abbau läßt sich die Struktur weiter sicherstellen. Nach Alanat-Reduktion erhält man das mit Perjodsäure spaltbare Triol **2**. Die Strukturen der Spaltprodukte **3** und **4** lassen sich klar aus den Spektren ableiten.

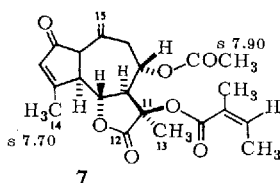
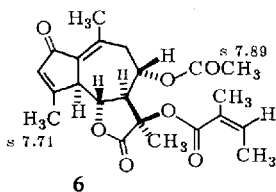
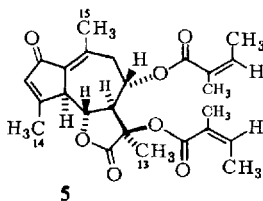


$H^{10}$  m 7.10;  $H^9$  m 4,63;  
 $H^7$  m 6,82;  $H^6$  dd 5,99;  $H^5$  m 7,40;  $H^7$  m 6,55;  $H^6$  s (br) 2,08;  
 $H^{3+4}$  m 8,0-8,5;  $H^{3+4}$  m 7,6  
( $J_{6,7} = 6,0$ ;  $J_{5,6} = 2,8$  Hz)

Auch die Massenspektren sind mit den Formeln **1**, **3** und **4** gut vereinbar.



Neben **1** erhält man ein sehr schwer trennbares Gemisch von drei weiteren Sesquiterpenlactonen. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß es sich um die Diester **5**–**7** handelt:



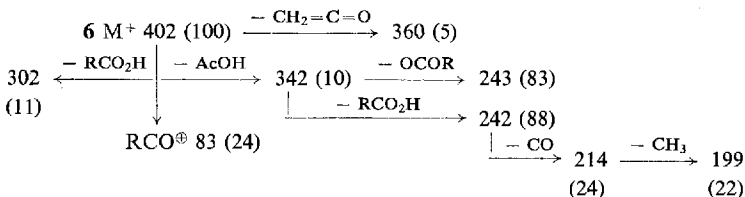
Die Konfiguration der Lactone ist wiederum aus den NMR-Spektren zu entnehmen. Sie entspricht der von **1**. Die Stellung des zweiten Esterrestes in den Lactonen **5**–**7** folgt aus den Kopplungen  $J_{4,5}$  und  $J_{3,4}$ , während die Konfiguration des zusätzlichen Asymmetriezentrums in **7** aus der Kopplung  $J_{1,7}$  hervorgeht. Bei den Diestern **5**–**7**

NMR-Signale von 5–7 in CDCl<sub>3</sub> ( $\tau$ -Werte,  $J$  in Hz)

	5	6	7
H <sup>1</sup>	—	—	d (br) 6.61 ( $J = 8$ )
H <sup>9</sup>	s (br) 3.79	s (br) 3.79	dq 3.81 ( $J = 1 + 1$ )
H <sup>7</sup>	dm 6.40 ( $J = 11$ )	dm 6.37 ( $J = 11$ )	ddm 6.87 ( $J = 11 + 8$ )
H <sup>6</sup>	dd 5.29 ( $J = 11 + 10$ )	dd 5.32 ( $J = 11 + 9.7$ )	dd 5.26 ( $J = 11 + 9.5$ )
H <sup>5</sup>	dd 6.36 ( $J = 11 + 10$ )	dd 6.41 ( $J = 11 + 9.7$ )	dd 6.47 ( $J = 12 + 9.5$ )
H <sup>4</sup>	ddd 4.40 ( $J = 11, 11 + 4$ )	ddd 4.39 ( $J = 11, 11 + 3.6$ )	ddd 4.50 ( $J = 12, 10 + 6$ )
H <sup>3a</sup>	} m 7–7.6	dd 7.53 ( $J = 18.5 + 11$ )	} m 7.7
H <sup>3b</sup>		dd 7.07 ( $J = 18.5 + 3.6$ )	
H <sup>13</sup>	s 8.36	s 8.39	s 8.43
H <sup>14</sup>	s (br) 7.72	s (br) 7.71	s (br) 7.70
H <sup>15</sup>	s (br) 7.72	s (br) 7.71	s (br) 5.10, s (br) 4.82

ist die Konfiguration an C-5 noch wahrscheinlicher die von **1a**, da in Konfigurationen vom Typ **1b** die notwendige Wannenform durch den zweiten Esterrest sterisch sehr erschwert wäre. Bei **6** und **7** ist die Annahme, daß die *O*-Acetylgruppe an C-4 steht, nicht bewiesen, sie ist jedoch wahrscheinlich, da nur **1** und nicht das entsprechende Acetat vorkommt. Versuche, durch partielle Verseifung diese Frage eindeutig zu klären, sind fehlgeschlagen.

Die sehr ähnlichen Massenspektren von **5**–**7** sind ebenfalls in Einklang mit den angegebenen Strukturen, wie am Beispiel des Spektrums von **6** gezeigt sei:



Die Isolierung von Guajanoliden vom Typ **1** aus einer Umbellifere zeigt erneut die engen verwandtschaftlichen Beziehungen dieser Familie mit den Compositen, wo derartige Guajanolide sehr verbreitet sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem ERP-Sondervermögen und der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl<sub>4</sub> bzw. CHCl<sub>3</sub> mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl<sub>4</sub> oder CDCl<sub>3</sub> mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte) und die Massenspektren mit dem MS 9 bzw. CH 7 aufgenommen. Die Drehungen wurden im Leitz LEP 1 gemessen und die Analysen mit dem C,H,N-Analyzer der Firma Hewlett-Packard ausgeführt.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Laserpitium prutenicum L.:* 2.3 kg frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) und trennte den erhaltenen Extrakt zunächst grob durch Chromatographie an SiO<sub>2</sub> (Akt.-St. II). Die Petrolätherfraktionen enthielten 200 mg eines 1:1-Gemisches von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Terpinen, die mit 10% Ätherzusatz eluierten Fraktionen 100 mg Myristicin. Mit 25–50% Ätherzusatz erhielt man ca. 2 mg Falcarinolon<sup>2)</sup> und ein Gemisch von **1**, **5**, **6** und **7**, das nach Rechromatographie durch präparative Dün-

schichtchromatographie (DC) weiter aufgetrennt wurde. Die am schwächsten polaren Anteile ergaben 110 mg **1** (DC, Äther/Petroläther (1:3)) und die polareren mit Äther/Petroläther (2:1) 5 mg **5**, 100 mg **6** und 20 mg **7**.

**Prutenin (1):** Farbloses Öl.

IR:  $\gamma$ -Lacton 1800;  $-\text{CH}=\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{R}$  1730, 1655/cm.

$M^+$  330.1832 (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$  330.1832).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{578}{-60.5} \quad \frac{546}{-71} \quad \frac{436}{-128} \quad \frac{405 \text{ m}\mu}{-156^{\circ}} \quad (c = 0.66, \text{Äther})$$

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$  (330.4) Ber. C 72.70 H 7.93 Gef. C 72.34 H 8.10

**Abbau von 1:** 40 mg **1** in 5 ccm absol. Äther erwärmte man 30 Min. mit 50 mg  $\text{LiAlH}_4$  zum Sieden, zersetzte nach Erkalten mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und nahm in Äther auf. Das erhaltene **Triol 2** löste man in 3 ccm Dioxan und erwärmte 5 Min. mit 1 ccm einer 10proz. Lösung von  $\text{NaJO}_4$  in  $2n \text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und trennte die Reaktionsprodukte durch DC (Äther/Petroläther (1:3)). Die weniger polare Zone enthielt 10 mg **4** und die polarere 15 mg **3**.

**6-Hydroxy-2.8-dimethyl-5-acetyl-bicyclo[5.3.0]decadien-(1.8) (3):** Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 149.5°.

IR:  $-\text{OH}$  (brückengebunden) 3550;  $-\text{CO}-$  1700/cm.

$M^+$  220.146 (ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$  220.146).

**2.8-Dimethyl-5-acetyl-bicyclo[5.3.0]trien-(1.5.8) (4):** Farbloses Öl.

IR:  $-\text{CH}=\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}=\text{O}$  1730/cm.

$M^+$  202.136 (ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$  202.136).

**Angelicasäureester des 4-Hydroxy-pruteninons-(10) (5):** Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 194°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  255 m $\mu$  ( $\epsilon$  15200).

IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\gamma$ -Lacton 1795;  $-\text{CH}=\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{R}$  1720, 1650;  $-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CO}-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}=\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}-$  1700, 1625/cm.

MS:  $M^+$  442.199 (10%) (ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_7$  442.199);  $-\text{RCO}_2\text{H}$  342 (6); 342  $-\text{RCO}_2$  243 (94); 342  $-\text{RCO}_2\text{H}$  242 (100); 242  $-\text{CO}$  214 (27); 214  $-\text{CH}_3$  199 (45); 199  $-\text{CO}$  171 (40).

**4-Acetoxy-pruteninon-(10) (6):** Farblose Nadeln aus  $\text{CCl}_4$ /Petroläther, Schmp. 142.5°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  255 m $\mu$  ( $\epsilon$  15500).

IR:  $\gamma$ -Lacton 1800;  $-\text{CH}=\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{R}$  1725, 1650;  $-\text{OAc}$  1750;  $-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CO}-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}=\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}-$  1700, 1625/cm.

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{578}{-2.7} \quad \frac{546}{-5.4} \quad \frac{436}{-2.7} \quad \frac{405 \text{ m}\mu}{-69^{\circ}} \quad (c = 1.12, \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_7$  (402.4) Ber. C 65.66 H 6.51 Gef. C 65.39 H 6.70

**4-Acetoxy-isopruteninon-(10) (7):** Nicht völlig frei von **6** erhaltenes, farbloses Öl.

IR:  $\gamma$ -Lacton 1800;  $-\text{CH}=\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{R}$  1725, 1655;  $-\text{OAc}$  1750/cm.

MS:  $M^+$  402.168 (51%) (ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_7$  402.168);  $-\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  360 (1.7);  $-\text{RCO}_2\text{H}$  302 (4); 302  $-\text{OAc}$  243 (90); 302  $-\text{AcOH}$  242 (100); 242  $-\text{CO}$  214 (19); 214  $-\text{CH}_3$  199 (24); 199  $-\text{CO}$  171 (23);  $\text{RCO}^{\oplus}$  83 (65); 83  $-\text{CO}$  55 (60);  $\text{CH}_3\text{CO}^{\oplus}$  43 (53).