

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

## Leysseral-angelicat, ein neuartiges Benzofuran-Derivat

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 22. März 1972)



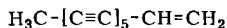
Aus zwei *Leyssera*-Arten wird ein Aldehyd isoliert, dessen Struktur durch die spektroskopischen Daten sowie durch chemische Reaktionen geklärt wird.

### Leysseral-angelicate, a New Type of Benzofurane Derivative

From two *Leyssera* species an aldehyde has been isolated, the structure of which follows from spectral data and chemical reactions.



Die zur Tribus *Inuleae* (Fam. *Compositae*) gehörende südafrikanische Gattung *Leyssera* ist bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Wir haben daher zwei Vertreter näher untersucht. Die Wurzeln von *Leyssera gnaphaloides* L. enthalten in sehr geringer Menge das für diese Tribus charakteristische Pentain-en 1

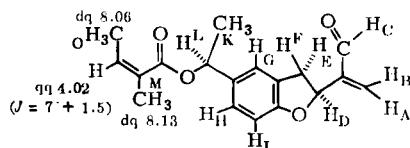


1

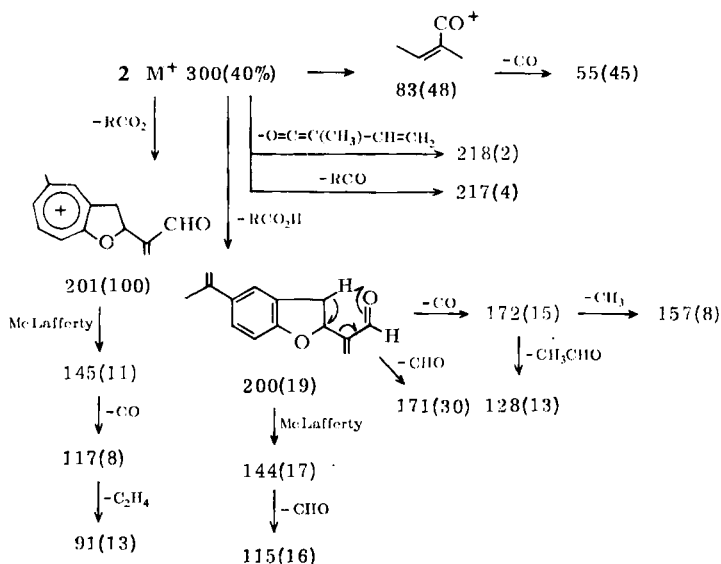
sowie als Hauptinhaltsstoff eine optisch aktive, ölige Substanz mit einem UV-Spektrum, das auf einen Phenoläther hindeutet. Das IR-Spektrum läßt vermuten, daß ein ungesättigter Aldehyd sowie eine ungesättigte Estergruppe vorliegt (2710, 1700 bzw. 1725, 1660/cm). Massenspektroskopisch ermittelt man die Summenformel  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , während das NMR-Spektrum das Vorliegen eines Angelicaesters vermuten läßt (dq  $\tau$  8.06 und dq 8.13), wengleich das olefinische Proton von einem zweiten Signal überlagert wird und nicht ohne weiteres interpretierbar ist. Durch Entkopplungsexperimente sowie durch den Overhauser-Effekt läßt sich jedoch das Spektrum gut mit der Struktur 2 vereinbaren.

Durch Entkopplung von  $\text{H}_L$  wird das qq bei 4.02 klar erkennbar, ebenso werden durch Entkopplung von  $\text{H}_N$  die Signale für  $\text{H}_M$  und  $\text{H}_O$  zu einfachen Quartetts. Bei Einstrahlung der Entkopplungsfrequenz auf  $\text{H}_G$  werden die verbreiterten Doppel-doublets bei 6.41 und 7.20 scharf, und die Signale für  $\text{H}_L$  und  $\text{H}_K$  werden durch den Overhauser-Effekt um 12 bzw. 7% verstärkt. Durch Einstrahlung auf  $\text{H}_B$  wird das Signal  $\text{H}_G$  um 14% intensiver, in geringem Maße auch bei Einstrahlung auf  $\text{H}_A$  und  $\text{H}_D$ . Damit ist die Stellung der Substituenten praktisch gesichert. Sie wird weiter be-

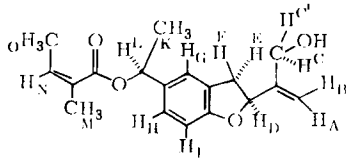
stättigt durch das NMR-Spektrum des durch Boranat-Reduktion erhaltenen Alkohols **3** (s. u.). Auch das Massenspektrum von **2** ist gut mit der Struktur vereinbar.

**2**

H <sub>A</sub> dd 3.96	H <sub>II</sub> m 2.89
H <sub>B</sub> dd 3.51	H <sub>I</sub> d 3.27
H <sub>C</sub> s 0.40	H <sub>K</sub> d 8.49
H <sub>D</sub> dddd 4.56	H <sub>L</sub> q 4.14
H <sub>E</sub> dd(br) 6.41	$J_{AB} = J_{AD} = 0.9; J_{BD} = 1.6;$
H <sub>F</sub> dd(br) 7.20	$J_{DE} = 9.5; J_{DF} = 7.5; J_{EG} = J_{EF} \sim 0.5;$
H <sub>G</sub> s(br) 2.85	$J_{HI} = 8.7; J_{KL} = 6.5 \text{ Hz}$



Die Interpretation des NMR-Spektrums des mit Boranat erhaltenen Alkohols **3** gelingt sehr glatt nach Zusatz von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  (Europium-Komplex mit Heptafluoropinakolon):



3

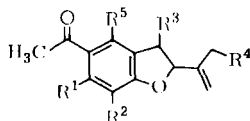
CCl <sub>4</sub>	CDCl <sub>3</sub> /Eu(fod) <sub>3</sub>
H <sub>A</sub> } m 4.85	s (br) 2.73 <sup>+) </sup>
H <sub>B</sub> } m 4.85	s (br) 1.28 <sup>+) </sup>
H <sub>C</sub> } s 5.86	d -0.68
H <sub>C'</sub> } s 5.86	d -0.92
	(J = 13.5 Hz)
H <sub>D</sub> m 4.8	dd 1.82 (J = 9.5 + 8.5)
H <sub>E</sub> dd 6.66 (J = 16 + 9.5 Hz)	dd 4.75 (J = 16 + 8.5)
H <sub>F</sub> dd 6.98 (J = 16 + 9.5)	dd 5.23 (J = 16 + 9.5)
H <sub>G</sub> s (br) 2.88	dm 2.06 (J = 1)
H <sub>H</sub> m 2.93	dd 2.31 (J = 8.5 + 1)
H <sub>I</sub> d 3.35 (J = 8.5)	d 2.46 (J = 8.5)
H <sub>K</sub> q 4.16 (J = 6.5)	q 2.93 (J = 6.5)
H <sub>L</sub> d 8.50 (J = 6.5)	d 8.05 (J = 6.5)
H <sub>M</sub> dq 8.13 (J = 1.5 + 1.5)	m 7.69 <sup>++)</sup>
H <sub>N</sub> qq 4.02 (J = 7 + 1.5)	m 3.64 <sup>++)</sup>
H <sub>O</sub> dq 8.06 (J = 7 + 1.5)	m 7.69 <sup>++)</sup>

<sup>+)</sup>  Bei Einstrahlung auf H<sub>C</sub>/H<sub>C'</sub> wird die Intensität von H<sub>B</sub> um 20% und die von H<sub>A</sub> um 7% erhöht.

<sup>++)</sup> Da die Methylsignale durch den Einfluß des Europium-Komplexes zusammenfallen, ist das Signal für H<sub>N</sub> ein kompliziertes Multiplett; bei Einstrahlung der Entkopplungsfrequenz auf H<sub>N</sub> fallen die Signale für H<sub>M</sub> und H<sub>O</sub> zu einem scharfen Singulett zusammen.

2, das wir auch aus *L. tenella* DC isoliert haben und das wir Leysseral-angelicat nennen möchten, entsteht zweifellos durch Reduktion und Veresterung sowie Oxydation der Isopropenylgruppe aus Tremeton (4) und ist somit einer der bereits recht zahlreichen Naturstoffe, die aus *p*-Hydroxy-acetophenon bzw. seinen Derivaten durch Kondensation mit Isopentenylpyrophosphat entstehen dürften. Aus Compositen sind inzwischen die nachstehenden Vertreter isoliert worden (außer 26 und 27, die in Lauraceen vorkommen).

Möglicherweise wird in Zukunft auch diesem Verbindungstyp neben den Acetylenverbindungen, Sesquiterpenen und anderen typischen Inhaltsstoffen Bedeutung für die Chemotaxonomie der Compositen zukommen.



4:  $R^1-R^5 = H^{1)}$  5:  $R^1 = OH, R^2-R^5 = H^{2)}$

6:  $R^1 = OH, R^2 = OCH_3, R^3-R^5 = H^{2)}$

7:  $R^1 = R^3-R^5 = H, R^2 = OCH_3^{2)}$

8:  $R^1-R^3 = R^5 = H, R^4 = -OCOC(CH_3)_2^{3)}$

9:  $R^1-R^3 = R^5 = H, R^4 = -OCOC(CH_3)_2^{3)}$

10:  $R^1-R^3 = H, R^4 = OCOC(CH_3)_2, R^5 = OH^{3)}$

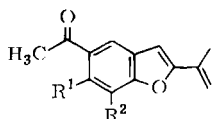
11:  $R^1-R^3 = H, R^4 = OCOC(CH_3)CH_2CH_3, R^5 = OH^{3)}$

12:  $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = H, R^3 = OH^{1)}$

13:  $R^1 = OH, R^2 = R^4 = R^5 = H, R^3 = OCOC(CH_3)=CHCH_3^{4)}$

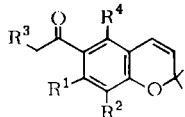
14:  $R^1 = OCH_3, R^2 = R^4 = R^5 = H, R^3 = OCOC(CH_3)=CHCH_3^{4)}$

15:  $R^1-R^3 = R^5 = H, R^4 = OH^{5)}$



16:  $R^1 = R^2 = H^{1)}$  17:  $R^1 = OH, R^2 = H^{6)}$

18:  $R^1 = OH, R^2 = OCH_3^{2)}$



19:  $R^1-R^4 = H^{2)}$  20:  $R^1 = OH, R^2-R^4 = H^{2)}$

21:  $R^1 = OCH_3, R^2-R^4 = H^{7)}$

22:  $R^1 = OH, R^2 = R^4 = H, R^3 = OH^{8)}$

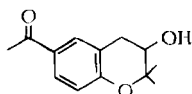
23:  $R^1 = OH, R^2 = R^4 = H, R^3 = OCOC(CH_3)_2^{8)}$

24:  $R^1 = OH, R^2 = OCH_3, R^3 = R^4 = H^{8)}$

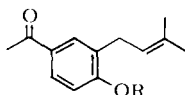
25:  $R^1 = R^2 = OCH_3, R^3 = R^4 = H^{8)}$

26:  $R^1 = R^2 = OH, R^3 = H, R^4 = OCH_3^{9)}$

27:  $R^1 = R^2 = R^4 = OCH_3, R^3 = H^{10)}$

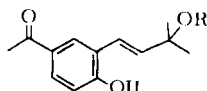


28



29:  $R = H^{2)}$

30:  $R = CH_3^{2)}$



31:  $R = H^{2)}$

32:  $R = CH_3^{2)}$

- 1) L. H. Zalkow und M. Ghosal, J. org. Chemistry **34**, 1646 (1969): *Aplopappus heterophyllus* (Tribus *Astereae*).
- 2) F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. **103**, 90 (1970): *Helianthella uniflora* (Tribus *Heliantheae*).
- 3) F. Bohlmann und Ch. Zdero, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 3575: *Doronicum austriacum* (Tribus *Senecioneae*).
- 4) F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. **104**, 964 (1971): *Carelia cistifolia* (Tribus *Eupatorieae*).
- 5) Teresa Garcia de Quesada, B. Rodriguez und S. Valverde, Phytochem. **11**, 446 (1972): *Helichrysum stocchas* (Tribus *Inuleae*).
- 6) B. Kamthong und A. Robertson, J. chem. Soc. [London] **1939**, 933: *Eupatorium purpureum* (Tribus *Eupatorieae*).
- 7) L. Bjeldanes und T. Geisman, Phytochem. **8**, 1293 (1969): *Encelia californica* (Tribus *Heliantheae*).
- 8) T. Anthonsen, Acta chem. scand. **23**, 3605 (1969): *Eupatorium riparium* (Tribus *Eupatorieae*).
- 9) K. Kirby und M. Sutherland, Austral. J. Chem. **9**, 411 (1956).
- 10) S. E. Wright, J. chem. Soc. [London] **1948**, 2005: *Evodia elleryana* (Fam. *Lauraceae*).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit Dem Botanical Garden Kirstenbosch und seinen Mitarbeitern danken wir für die Hilfe bei der Beschaffung des Pflanzenmaterials.

### Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden in  $\text{CCl}_4$  im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  im Varian XL 100 (TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte) und das Massenspektrum im MS 9 der Firma AEI aufgenommen.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Leyssera gnaphaloides L.:* 200 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man mit Äther und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. II, schwach sauer). Mit Petroläther eluierte man 0.1 mg **1** und mit Äther/Petroläther (1 : 3) 290 mg **2**, das durch präparative Dünnschichtchromatographie (DC) weiter gereinigt wurde (Äther/Petroläther 1 : 3). **2** (10 mg) erhielt man auch aus dem Extrakt von 25 g Wurzeln von *Leyssera tenella* DC.

*Leysseral-angelicat (2):* Farbloses Öl, Sdp.<sub>0.1</sub> 130° (Kugelrohr, Badtemp.). UV:  $\lambda_{\text{max}}$  289, 282 m $\mu$ . ( $\epsilon = 2300, 2540$ ) IR:  $\text{>C=C-CHO}$  2710, 1700, 1620;  $\text{>C=C-CO}_2\text{R}$  1725, 1660/cm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (300.3) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.88 H 7.03

100 mg **2** reduzierte man in 5 ccm  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit 50 mg  $\text{NaBH}_4$  5 Min. bei 20°. Nach Zugabe von Äther zersetzte man mit 2 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und reinigte den erhaltenen Alkohol (**3**) durch DC (Äther/Petroläther 1 : 1), Ausb. 70%, farbloses Öl. IR:  $-\text{OH}$  3630;  $-\text{C=C-CO}_2\text{R}$  1720, 1660/cm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (302.3) Ber. C 71.51 H 7.33 Gef. C 70.97 H 7.52

[98/72]