

## Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 210<sup>1)</sup>Weitere Inhaltsstoffe der Tribus *Inuleae*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 4. April 1972)

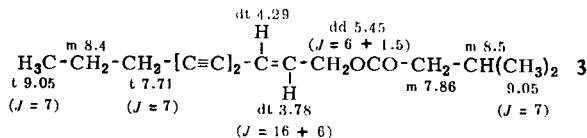
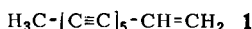
Die Untersuchung zahlreicher Vertreter der Tribus *Inuleae* zeigt, daß das Pentain-en 1 hier sehr verbreitet ist. *Osmites hirsuta* enthält dagegen C<sub>10</sub>-Acetylene (2 und 3), während aus *Stoebe plumosa* zwei neue *p*-Hydroxy-acetophenon-Derivate (4 und 5) isoliert werden.

Polyacetylenic Compounds, 210<sup>1)</sup>Further Constituents of the Tribe *Inuleae*

The investigation of numerous members of the tribe *Inuleae* shows that the pentaynene 1 here is very widespread. *Osmites hirsuta* however contains C<sub>10</sub>-acetylenes (2 and 3), while from *Stoebe plumosa* two new *p*-hydroxyacetophenone derivatives (4 and 5) have been isolated.

Die Untersuchung der Inhaltsstoffe von Arten der Tribus *Inuleae* hat gezeigt, daß hier neben dem weitverbreiteten Pentain-en 1 relativ wenige andere Acetylenverbindungen vorkommen<sup>2)</sup>. Die Untersuchung zahlreicher weiterer Arten hat diesen Befund bestätigt. Vertreter von 43 verschiedenen Gattungen enthalten 1.

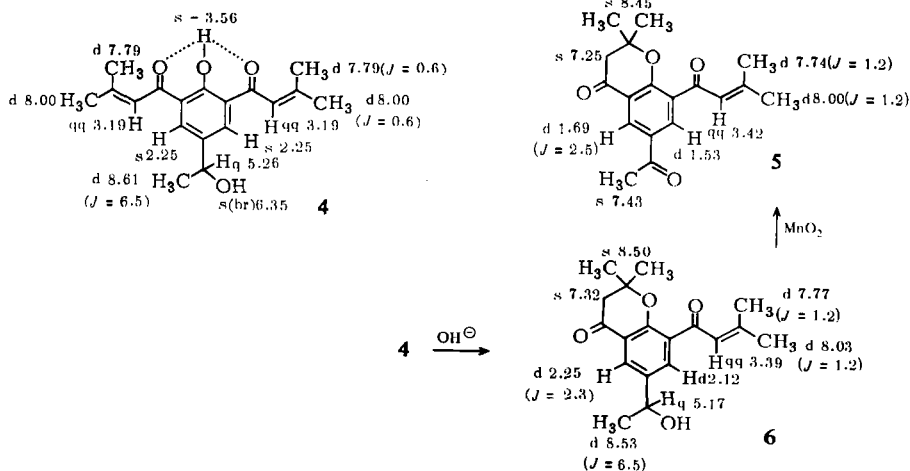
Die Wurzeln von *Osmites hirsuta* enthalten dagegen wie die nahe verwandte *Osmitopsis*-Art<sup>3)</sup> den Isovaleriansäureester 2 und daneben einen weiteren Ester, dem aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur 3 zukommen muß:



Nur die beiden zuletzt erwähnten Gattungen enthalten C<sub>10</sub>-Acetylene.

- 1) 209. Mitteil.: F. Bohlmann und N. Rao, Chem. Ber. 105, 2421 (1972).
- 2) F. Bohlmann, K. M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. 97, 2125 (1964); J. S. Sørensen, D. Holme, E. T. Borlaug und N. A. Sørensen, Acta chem. scand. 8, 1769 (1954); F. Bohlmann und E. Berger, Chem. Ber. 98, 883 (1965); F. Bohlmann und C. Arndt, ebenda 98, 1416 (1965); F. Bohlmann, C. Arndt und Ch. Zdero, ebenda 99, 1648 (1966); F. Bohlmann und Ch. Zdero, ebenda 104, 958 (1971); K. E. Schulte, J. Reisch und J. Hopmann, Arch. Pharmaz. 296, 353 (1963); J. S. Sørensen, J. T. Mortensen und N. A. Sørensen, Acta chem. scand. 18, 2182 (1964).
- 3) F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 105, 1919 (1972).

In den Vertretern der Gattung *Stoebe* findet man ebenfalls **1**. Die oberirdischen Teile von *S. plumosa* Thunb. enthalten jedoch außerdem zwei Ketone mit relativ langwelliger UV-Absorption. Der Hauptinhaltsstoff mit einem Maximum bei 349 m $\mu$  ist optisch aktiv und besitzt die massenspektroskopisch ermittelte Summenformel C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Aus dem sehr einfachen NMR-Spektrum ist zu entnehmen, daß eine weitgehend symmetrische Verbindung vorliegen muß, da nach den Integralen zwei Methylsignale vier Methylgruppen entsprechen, während ein Dublett bei  $\tau$  8.61 nur einer Methylgruppe zuzuordnen ist. Ein sehr tief liegendes scharfes Singulett bei  $\tau$  -3.56 dürfte einer *o*-Hydroxy-keton-Gruppierung zukommen. Ein Singulett bei  $\tau$  2.25 muß zweifellos zwei identischen aromatischen Protonen zugeordnet werden, während ein Quartett bei  $\tau$  5.25 zusammen mit dem Dublett bei  $\tau$  8.61 auf das Vorliegen der Gruppierung PhCH(OH)CH<sub>3</sub> hindeutet, was durch ein breites Signal für die OH-Gruppe bei  $\tau$  6.35 gestützt wird. Das doppelte Vorliegen der Gruppierung (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CHCO folgt ebenfalls klar aus dem NMR-Spektrum, so daß dem neuen Naturstoff, den wir Stoebenon nennen möchten, die Struktur **4** zukommen muß:



Bestätigt wird die Struktur durch den Overhauser-Effekt. Bei Einstrahlung auf das Singulett bei  $\tau$  2.25 wird das Quartett bei  $\tau$  5.26 in seiner Intensität um 12% erhöht. Auch das Massenspektrum ist gut vereinbar mit dieser Struktur. Eine methanolische Lösung von **4** gibt beim kurzen Erwärmen mit Kalilauge ein Cyclisierungsprodukt, das mit Mangandioxid ein Keton liefert, das mit dem zweiten Naturstoff identisch ist. Dieser Verbindung kommt demnach die Struktur **5** zu. Die spektroskopischen Daten stehen völlig im Einklang mit dieser Annahme. Wir möchten **5** Dehydroisostoebenon nennen.

Bemerkenswert ist der Unterschied in den NMR-Spektren von **4** und **5** bzw. **6**. Die Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen sind bei **4** nur ca. 0.6 Hz, während sie bei **5** bzw. **6** 1.2 Hz betragen. Gleichzeitig ist die Lage bei **5** zu tieferen Feldern verschoben. **4** und **5** werden zweifellos durch doppelte Reaktion von *p*-Hy-

droxy-acetophenon mit Isopentenylpyrophosphat mit nachfolgender Oxydation und Reduktion in der Pflanze gebildet. Sie sind somit weitere Vertreter dieser relativ weitverbreiteten Hydroxyacetophenon-Derivate<sup>4)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, den Mitarbeitern des Botanical Garden Kirstenbosch für die Hilfe bei der Beschaffung des Pflanzenmaterials.

### Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl<sub>4</sub> im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl<sub>4</sub> im Varian XL 100 (TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI (Direkt-Einlaß) aufgenommen.

**Isolierung von 2 und 3 aus *Osmites hirsuta*:** Der Äther-Extrakt aus 60 g frisch zerkleinerten Wurzeln ergab nach DC (Äther/Petroläther 1 : 10) 30 mg 3 und 10 mg 2<sup>3)</sup>.

*trans*-Lachnophyllol-isovalerat (3): Farbloses Öl, Sdp.<sub>0,1</sub> 120°.

UV:  $\lambda_{\max}$  = 282, 266, 251, 239 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 14800, 17600, 12900, 6100).

IR: C $\equiv$ C 2240; OCOR 1745; *trans*-CH=CH 950/cm.

MS: M<sup>+</sup> *m/e* 232.146 (53%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> 232.146); - CH<sub>3</sub> 217 (4); - H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> 204 (10); - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 203 (10); - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 189 (25); - CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 175 (52); - O=C=CHR 148 (2); - RCO 147 (33); - RCO<sub>2</sub> 131 (55); 131 - H<sub>2</sub> 129 (13); 129 - H 128 (20); C<sub>9</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup> 119 (30); 119 - H<sub>2</sub> 117 (15); 117 - H<sub>2</sub> 115 (42); 117 - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 91 (64); 115 - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 89 (40);  $\text{O}=\text{C}=\text{CH}_2$  - CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 85 (100); 85 - CO 57 (95).

**Isolierung der Inhaltsstoffe aus den oberirdischen Teilen von *Stoebe plumosa* Thunb.:** Den Äther-Extrakt aus 100 g frisch zerkleinerten oberirdischen Teilen trennte man zunächst durch Säulenchromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Akt.-St. II) und erhielt mit Petroläther Spuren von 1 und mit Äther/Petroläther (1 : 1) ein Gemisch von 4 und 5, das nach DC (Äther/Petroläther 1 : 1) 10 mg 5 und 80 mg 4 ergab.

4-[1-Hydroxy-äthyl]-2.6-bis-senecionyl-phenol (= Stoebenon) (4): Gelbes Öl.

UV:  $\lambda_{\max}$  = 349, 249 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 3970, 18700).

IR: OH 3625, 3600-2600; C=O 1650, 1630/cm.

$[\alpha]_{22}^{\lambda} = \frac{589}{-27.9} \frac{578}{-29} \frac{546}{-33.7} \text{ m}\mu$  ( $c = 1.2$ , Äther)

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (302.4) Ber. C 71.48 H 7.34 Gef. C 71.57 H 7.66

MS: M<sup>+</sup> *m/e* 302 (44%); - CH<sub>3</sub> 287 (100); - CH<sub>3</sub>CH(OH) 257 (43); - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH 247 (38); - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO 218 (49); 218 - OH 201 (90); 247 - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH 191 (62); (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CHC $\equiv$ O<sup>+</sup> 83 (65); 83 - CO 53 (44).

15 mg 4 in 2 ccm Methanol erwärmte man 5 Min. mit 0.5 ccm 2*n* KOH auf 50°. Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 1) erhielt man 10 mg 6, das nach 30 Min. Erwärmen in CCl<sub>4</sub> mit 100 mg MnO<sub>2</sub> 5 mg 5 ergab.

2.2-Dimethyl-6-acetyl-8-senecionyl-chromanon-(4) (Dehydro-isostoebenon) (5): Farbloses Öl. - UV:  $\lambda_{\max}$  = 324, 236 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 2200, 22700).

IR: CO 1700, 1675/cm.

MS: M<sup>+</sup> *m/e* 300.136 (29%) (ber. für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> 300.136); - CH<sub>3</sub> 285 (39); - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH 245 (11); - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CO 216 (100); 216 - CH<sub>3</sub> 201 (39); 245 - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH 189 (59); (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CHC $\equiv$ O<sup>+</sup> 83 (45); 83 - CO 55 (72).

<sup>4)</sup> F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 105, 2534 (1972).