

Ferdinand Bohlmann und Michael Grenz

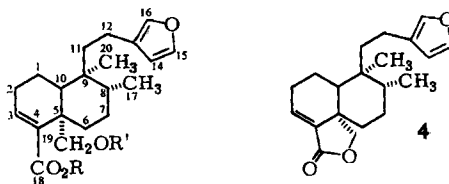
Terpenderivate aus höheren Pflanzen, XVIII¹⁾

Notiz über die Isolierung von Hautriwa-Säure aus *Conyza ivaefolia* Less.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 8. Juni 1972)

Die oberirdischen Teile von *Conyza ivaefolia* Less. (Fam. *Compositae*) enthalten neben Quercetin das Diterpen Hautriwa-Säure (**1**), das bisher nur aus *Dodonea*-Arten (Fam. *Sapindaceae*) isoliert wurde²⁾:



- 1: R = R' = H
 2: R = CH₃; R' = H
 3: R = CH₃; R' = Ac

Zur Klärung der Struktur wurden neben der Messung der physikalischen Daten die NMR-Spektren des Esters und seines Acetats (**3**) herangezogen. Alle Daten sprechen eindeutig für das Vorliegen von **1**. Daneben haben wir auch das Lacton **4** isoliert, das bisher noch nicht als Naturstoff isoliert worden ist. **4** stimmt ebenfalls mit den angegebenen Daten des aus **1** erhaltenen Lactons²⁾ überein.

NMR-Daten von **1**–**4**³⁾

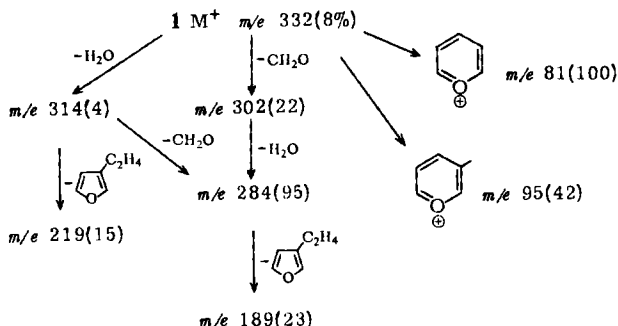
	1	2 + 0.2 Mol Eu(fod) ₃	3	4
15-H	t 2.76 (<i>J</i> = 1.5)	} s (br) 2.51	t 2.75 (<i>J</i> = 1.5)	t 2.75 (<i>J</i> = 1.5)
16-H	s (br) 2.90		s (br) 2.88	s (br) 2.87
3-H	t 3.36 (<i>J</i> = 3.5)	t 2.11 (<i>J</i> = 3)	t 3.25 (<i>J</i> = 3.5)	dd 3.42 (<i>J</i> = 7 + 3)
14-H	s (br) 3.86	s (br) 3.50	s (br) 3.85	s (br) 3.84
19-H	d 6.06 (<i>J</i> = 11.5)	d 0.97	d 5.49 } (<i>J</i> = 11.5)	d 5.83 (<i>J</i> = 8)
19'-H	d 6.38 (<i>J</i> = 11.5)	d 1.94	d 5.74 }	dd 6.21 (<i>J</i> = 8 + 1)
17-H	d 9.16 (<i>J</i> = 6.5)	d 8.84 (<i>J</i> = 6.5)	d 9.14 (<i>J</i> = 6.5)	d 9.16 (<i>J</i> = 6.5)
20-H	s 9.70	s 8.55	s 9.19	s 8.76
CO ₂ R	s 6.36	s 5.56	s 6.35	—
OAc	—	—	s 8.10	—

¹⁾ XVII. Mittel.: F. Bohlmann und C. Zdero, *Tetrahedron Letters* [London], im Druck.

²⁾ M. Kotake und K. Kuwata, *J. chem. Soc. Japan* **57**, 837 (1936); P. Jefferies und T. G. Payne, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 4777.

³⁾ Gemessen im Varian XL 100 in CCl₄ mit TMS als innerem Standard, τ -Werte. Die Messung mit Eu(fod)₃ (Europium-Komplex mit Heptafluorbutyryl-pinakolon) erfolgte in CDCl₃.

Die übrigen Signale sind auch nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ nicht eindeutig interpretierbar. Die starke Verschiebung des Singulets bei 9.20τ bei Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ bestätigt noch einmal die 1,3-diaxiale Stellung der CH_2OH - und der 9-Methylgruppe. Auch die Massenspektren stehen völlig im Einklang mit den Strukturen⁴⁾.



Das Vorkommen von **1** und **4** in einer *Composite* ist chemotaxonomisch interessant. Ähnliche Verbindungen sind aus *Solidago*-Arten isoliert worden⁵⁾, eine Gattung, die in die gleiche Tribus wie *Conyza* gehört. Beziehungen zur Fam. *Sapindaceae* sind jedoch bisher kaum zu beobachten. Erwähnenswert wäre lediglich das Vorkommen von Acetylenverbindungen (Acetylenamino-säuren) in einer *Euphoria*-Art⁶⁾.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *ERP-Sondervermögen* danken wir für die Förderung der Arbeit, der *Stiftung Volkswagenwerk* für das uns überlassene Massenspektrometer, dem *Botanischen Institut der Universität Stellenbosch* und seinen Mitarbeitern für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials.

Beschreibung der Versuche

300 g frisch zerkleinerter oberirdischer Teile von *Conyza ivaefolia* Less. extrahierte man mit Äther und reinigte die auskristallisierenden Anteile durch fraktionierte Kristallisation aus Äther/Methanol. Man erhielt 30 mg Quercetin, das als Pentaacetat charakterisiert wurde, ca. 100 mg **1** und 20 mg **4**, das durch Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO_2 PF 254) (Äther/Petroläther 1:1) gereinigt wurde.

Hautriwa-Säure (**1**): Farblose Kristalle aus Äther, Schmp. 183.7° (Lit.²⁾: $183-184^\circ$.

589	578	546	436	365 $m\mu$	($c = 0.245$ in Aceton)
[α] ₂₄ : -97.2°	-101.2°	-116.3°	-211°	-368°	

(Lit.²⁾: [α]_D: -104° .

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (332.4) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 71.69 H 8.68

50 mg **1** in Äther veresterte man mit Diazomethan. Farblose Kristalle aus Petroläther/Äther, Schmp. 76.6° (**2**).

IR: OH (brückengebunden) 3470; $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{R}$ 1710; Furan 885/cm

MS: M^+ m/e 346 (1.2%), $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}$ 316 (23); $316 - \text{CH}_3\text{OH}$ 284 (79); $284 -$



189 (25); $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^{\oplus}$ 81 (100).

⁴⁾ Aufgenommen im CH7 der Firma MAT (Direkteinlab).


⁵⁾ T. Athousen, M. Henderson, A. Martin, R. McCrindle und R. Murray, Acta chem. scand. **22**, 351 (1968).

⁶⁾ M. Sung, L. Fowden, D. Millington und R. C. Sheppard, Phytochemistry **8**, 1277 (1969).



20 mg **2** acetylierte man durch 1 stdg. Erhitzen in Acetanhydrid auf 80°. Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 3) erhielt man das Acetat **3**, Ausb. 85%. Farbloses Öl.

IR: OAc 1750, 1250; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1720; Furan 885/cm.

MS: M^+ 388 (5%), $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$ 356 (11), $\text{M}^+ - \text{AcOH}$ 328 (5), $\text{M}^+ - \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OAc}$ 315 (49),

$\text{M}^+ -$  293 (42); $356 - \text{CH}_3\text{OAc}$ 283 (53); $293 - \text{CH}_3\text{OH}$ 261 (15); $283 - \text{CO}$

255 (14); $261 - \text{CO}$ 233 (36), $261 - \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ 219 (39); $261 - \text{AcOH}$ 201 (19); $233 -$

AcOH 173 (20);  95 (70);  81 (100).

Hautriwa-Säure-lacton (**4**): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 120° (Lit. 2): 120°).

IR: γ -Lacton 1785; Furan 885/cm. Identisch mit dem Lacton, das man durch 30 Min. Erwärmen von 10 mg **1** in 5 ccm Benzol mit 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure erhält (Ausb. 60%).

[194/72]