

Natürlich vorkommende Terpenderivate, XXII<sup>1)</sup>

## Über ein neues Azulen aus *Helichrysum bracteatum* (Vent.) Willd.

Ferdinand Bohlmann\* und Christa Zdero

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135 (Chemiegebäude)

Eingegangen am 15. Januar 1973

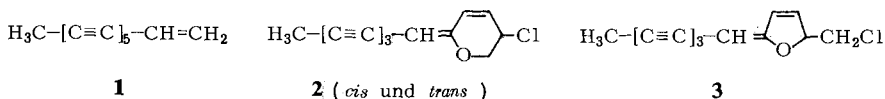
Die Untersuchung von 16 *Helichrysum*-Arten ergibt, daß hier das Chlorenolätherpolyin **2** charakteristisch ist. *H. bracteatum* (Vent.) Willd. enthält ein Azulen, dessen Struktur **7** durch die spektroskopischen Daten des Naturstoffs und die des durch Reduktion erhaltenen Alkohols geklärt werden.

### Naturally Occuring Terpene Derivatives, XXII<sup>1)</sup>

#### On a New Azulene from *Helichrysum bracteatum* (Vent.) Willd.

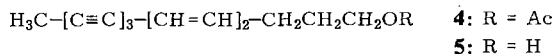
The investigation of 16 *Helichrysum* species shows that here the chloroenolether polyine **2** is characteristic. *H. bracteatum* (Vent.) Willd. contains an azulene, its structure **7** has been elucidated by spectroscopic data of the natural product and those of the alcohol obtained by reduction.

Bei der Untersuchung mehrerer *Helichrysum*-Arten (Tribus *Inuleae*, Fam. *Compositae*) zeigt sich, daß hier das Chlorpolyin **2** sehr häufig vorkommt. Außerdem findet man das weitverbreitete Pentainen **1** und in einer Art auch **3**:



**2** und **3** sind auch für die verwandten Gattungen *Gnaphalium* und *Anaphalis* charakteristisch<sup>2)</sup>.

Die Wurzeln von *Helichrysum bracteatum* (Vent.) Willd. enthalten ebenfalls **1** sowie in sehr geringer Konzentration **4** und **5**, während **2** bzw. **3** nicht nachgewiesen werden konnten. **5** ist jedoch die biogenetische Vorstufe für **1–3**.

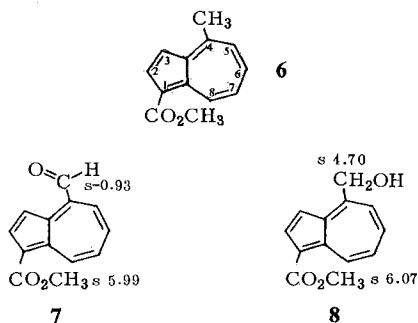


<sup>1)</sup> XXI. Mittel.: F. Bohlmann und N. Rao, Chem. Ber. 106, 841 (1973).

<sup>2)</sup> F. Bohlmann, C. Arndt und C. Zdero, Chem. Ber. 99, 1648 (1966).

Bei der chromatographischen Auftrennung des Wurzelextraktes erhält man im Anschluß an **4** eine blau gefärbte Fraktion, aus der man nach mehrfacher Dünnschichtchromatographie schwarzblaue Nadeln isoliert. Wie aus dem IR- und NMR-Spektrum zu entnehmen ist, handelt es sich um einen stark ungesättigten Carbonsäuremethylester mit einer Aldehydgruppe. Massenspektroskopisch ermittelt man die Summenformel  $C_{13}H_{10}O_3$ , so daß keine weiteren O-Funktionen vorhanden sein können. Farbe und Summenformel lassen vermuten, daß es sich um ein Azulen handelt. Entsprechend löst sich der Naturstoff glatt in 50proz. Perchlorsäure, gleichzeitig ein Hinweis dafür, daß wahrscheinlich in 1-Stellung eine Carbonylgruppe steht, da nur derartige Azulene so leicht protoniert werden.

Damit im Einklang stehen die beiden Dubletts bei  $\tau$  1.36 und 1.81 ( $J = 4.3$  Hz) im NMR-Spektrum. Ein sehr tiefliegendes verbreitertes Dublett bei  $\tau$  0.16 muß entsprechend dem Proton an C-8 zugeordnet werden. Die übrigen olefinischen Signale sind nicht 1. Ordnung interpretierbar, auch nicht bei Messung des NMR-Spektrums in anderen Lösungsmitteln. Als mögliche Strukturen für das Azulen kommen demnach nur 1,4-disubstituierte Esteraldehyde in Betracht. Um zu entscheiden, an welchem C-Atom die Aldehydgruppe steht, haben wir das Azulen mit Natriumboranat



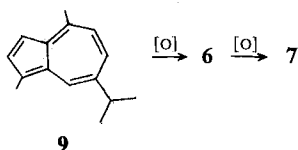
	$CDCl_3$	$CDCl_3$	$C_6D_6$	$(CD_3)_2CO$
2-H	d 1,81 <sup>a)</sup>	d 1,69	d 1,61	d 1,71
3-H	d 1,36 <sup>a)</sup>	d 2,72	d 3,03	d 2,59
5-H	} m 2,00	} m 2,17	d 2,52 <sup>b)</sup>	} m 1,96
6-H			dd 2,93 <sup>b)</sup>	
7-H	m 2,25	m 2,48	d 2,72 <sup>b)</sup>	m 2,36
8-H	d 0,16 <sup>b)</sup>	d 0,31 <sup>b)</sup>	d 0,04	d 0,26

a)  $J_{2,3} = 4.3$  Hz; b)  $J = 10$  Hz (durch weitere Kopplungen verbreitert).

in den entsprechenden Alkohol übergeführt. Man erhält so einen in rotvioletten Kristallen anfallenden Alkohol mit einem NMR-Spektrum, das eine eindeutige Entscheidung über die Stellung der funktionellen Gruppen zuläßt. Das Signal für 8-H ist nur unwesentlich, das für 3-H jedoch beträchtlich zu höherem Feld verschoben. Das ist nur vereinbar mit der Struktur **8**. In Deuteriobenzol sind auch die übrigen Signale im Spektrum von **8** klar interpretierbar. Demnach muß dem Naturstoff die Struktur **7** zukommen. Das Elektronenspektrum von **8** stimmt weitgehend

überein mit dem von **6**<sup>3)</sup>, was als weitere Bestätigung anzusehen ist, da die Elektronenspektren von Azulenen sehr charakteristisch durch die Stellung der Substituenten beeinflusst werden<sup>4)</sup>.

Interessant ist, daß das aus Lebermoos (*Calypogeia Trichomanis* (L.) Corda) isolierte Azulene **6** das gleiche Kohlenstoffgerüst wie **7** aufweist. Wahrscheinlich werden beide Azulene durch Oxidation und teilweise oxidativen Abbau aus entsprechenden Sesquiterpenen gebildet. Gegenüber dem Guajazulen (**9**) fehlt die Isopropylgruppe, die entweder bereits auf der Sesquiterpen-Stufe oder nach erfolgter Dehydrierung ähnlich wie bei der Biogenese von Furocumarinen oxidativ abgebaut werden dürfte:



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

## Experimenteller Teil

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren mit dem Varian XL 100 und die Massenspektren im Varian-MAT 711 aufgenommen. Für die Säulenchromatographie (SC) verwandte man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie (DC)  $\text{SiO}_2$  PF 254. Als Laufmittel benutzte man Äther/Petroläther (Sdp. 30–50°C)-Gemische (Ä/PÄ).

**Untersuchung von Helichrysum-Arten:** Frisch zerkleinerte Wurzeln (ca. 100 g) extrahierte man zweimal mit Ä/PÄ (1 : 2) und trennte den erhaltenen Extrakt zunächst grob durch SC und weiter durch DC. Folgende Arten enthielten **2**: *Helichrysum allioides* Less., *H. arenarium* (L.) DC., *H. argenteum* Thunb., *H. argyrophyllum* DC., *H. diosmaefolium* Sweet., *H. lanatum* DC., *H. latifolium* Less., *H. nudifolium* (L.) Less., *H. odoratissimum* Sweet., *H. paniculatum* Willd., *H. petiolatum* DC., *H. serotinum* Boiss., *H. stoechas* (L.) DC. und *H. tianschanicum* Regel., während *Helichrysum foetidum* Moench. und *H. grandiflorum* D. Don nur **1** enthielten. Aus *Helichrysum arenarium* (L.) DC. isolierte man zusätzlich **3**.

**Isolierung der Inhaltsstoffe von Helichrysum bracteatum (Vent.) Willd.:** Der Extrakt aus 2 kg frisch zerkleinerten Wurzeln wurde zunächst durch SC aufgetrennt. Mit PÄ eluierte man **7** **1**, mit Ä/PÄ (1 : 3) **2** **4**, mit Ä/PÄ (1 : 1) eine Fraktion, die **7** enthielt, und mit Äther **5**. Die **7** enthaltende Fraktion ergab nach mehrfacher DC (Ä/PÄ 1 : 1) **3** mg kristallisiertes Azulene.

**4-Formyl-1-methoxycarbonylazulene (7):** Schwarzblaue Nadeln, Schmp. 126.5°C (Ä/PÄ). — UV (in Äther):  $\lambda_{\text{max}}$  = 605, 324, 303, 259, 225 nm ( $\epsilon$  = 270, 21 600, 29 000, 13 300, 17 300). — IR: CHO 2740, 1710;  $\text{CO}_2\text{R}$  1700  $\text{cm}^{-1}$ . — MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  214.063 (100%) (ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$

<sup>3)</sup> D. Meuche und S. Huneck, Chem. Ber. **99**, 2669 (1966).

<sup>4)</sup> E. Heilbronner, in Nonbenzoid Aromatic Compounds, S. 171, Interscience Publ. New York und London 1959.

214.063); M – CO 186.068 (25%) (ber. 186.068); M – OCH<sub>3</sub> 183.044 (79%) (ber. 183.045); 186 – OCH<sub>3</sub> 155.059 (75%) (ber. 155.059); 155 – CO 127.054 (65%) (ber. 127.055).

*4-Hydroxymethyl-1-methoxycarbonylazulen (8)*: Rotviolette Kristalle, Schmp. 91°C (Ä/PÄ). – UV (in PÄ):  $\lambda_{\max}$  = 623, 571, 532, 367, 349, 338, 303, 293, 289, 233 nm ( $\epsilon$  = 190, 490, 550, 7000, 5200, 5100, 38000, 34300, 34400, 20200). – IR: OH 3640, 3480; CO<sub>2</sub>R 1700 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> *m/e* 216 (100%); M – OCH<sub>3</sub> 185 (67%); 185 – CO 157 (33%); 185 – CH<sub>2</sub>O 155 (31%); 157 – CO 129 (82%); 157 – CHO 128 (95%); 155 – CO 127 (60%).

[12/73]