

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, XXIX<sup>1)</sup>

## Über zwei neue Sesquiterpene aus *Ptilostemon chamaepeuce* (L.) Less.

Ferdinand Bohlmann\*, Nagabhushan Rao und Helmut Schwarz

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

Eingegangen am 19. Oktober 1973

---

Die Wurzeln von *Ptilostemon chamaepeuce* (L.) Less. enthalten zwei Sesquiterpene (2 und 3), deren Strukturen durch ihre spektroskopischen Daten sowie durch einige chemische Reaktionen geklärt werden. Das massenspektroskopische Verhalten wird diskutiert.

Naturally Occuring Terpene Derivatives, XXIX<sup>1)</sup>

On two New Sesquiterpenes from *Ptilostemon chamaepeuce* (L.) Less.

The roots of *Ptilostemon chamaepeuce* (L.) Less. contain two sesquiterpenes (2 and 3). Their structures are elucidated by their spectral data as well as by some chemical reactions. The mass spectroscopical behaviour is discussed.

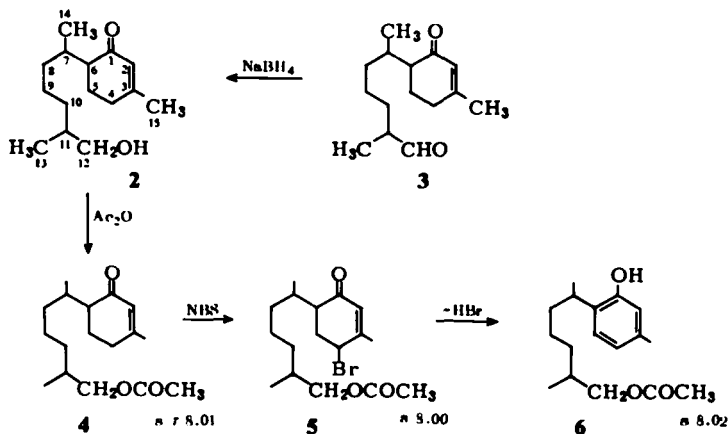
---

Die zur Tribus *Cynareae* gehörende *Ptilostemon chamaepeuce* (L.) Less. enthält in sehr geringer Menge das für diese Tribus typische En-tetrain-en **1** sowie zwei ungesättigte Ketone (IR: 1676  $\text{cm}^{-1}$ ; UV: 237 nm) mit den Summenformeln  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$  und  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , so daß die Annahme naheliegend ist, daß es sich um Sesquiterpene handelt. Die wasserstoffärmere Verbindung hat zusätzlich eine unkonjugierte Aldehydgruppe (IR: 2720, 1737  $\text{cm}^{-1}$ ). Nach selektiver Boranat-Reduktion läßt sich dieser Aldehyd in den zweiten Naturstoff überführen, so daß sich die beiden Verbindungen nur durch die funktionelle Gruppe unterscheiden.

Das NMR-Spektrum des Alkohols läßt erkennen, daß die  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe an einem verzweigten C-Atom steht [ $\delta$  6.66 (2) ( $J = 6$  Hz)]. Weiterhin sieht man, daß zwei sekundäre Methylgruppen [ $\delta$  9.25 (3) ( $J = 7$ ) und  $\delta$  9.13 (3) ( $J = 6.5$ )] sowie eine olefinische Methylgruppe [ $\delta$  (br) 8.08 (3)] vorhanden sein müssen. Ein verbreitetes Singulett bei  $\tau$  4.26 entspricht zweifellos einem  $\alpha$ -ständig zur Carbonylgruppe stehenden olefinischen Proton. Nach Zusatz von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  als shift-Reagenz erhält man weitere Einblicke in die Struktur des Hydroxyketons, die es wahrscheinlich machen, daß das Keton **2** vorliegt. Wichtig ist vor allem, daß beide Methylgruppen stark zu tieferen Feldern verschoben werden, was nur verständlich ist, wenn beide in der Nähe der O-Funktionen stehen. Damit scheidet alle Strukturen aus, bei denen die ungesättigte Ketongruppierung in der Seitenkette steht. Vollkommen in Einklang damit stehen das Massenspektrum sowie die Daten für den Aldehyd, dem die Struktur

<sup>1)</sup> XXVIII. Mitteil.: F. Bohlmann, D. Schumann und C. Zdero, Chem. Ber. 107, 644 (1974), vorstehend.

3 zukommen muß. Zur endgültigen Sicherung der Strukturen haben wir 2 acetyliert und anschließend mit NBS bromiert. Nach HBr-Abspaltung erhält man, wie zu erwarten, ein Phenol (6), dessen Massenspektrum erneut die angenommenen Strukturen bestätigt. Die beiden Ketone sind also Derivate des Bisabolans. Wir möchten 2 Ptilostemonol und 3 Ptilostemonal nennen.



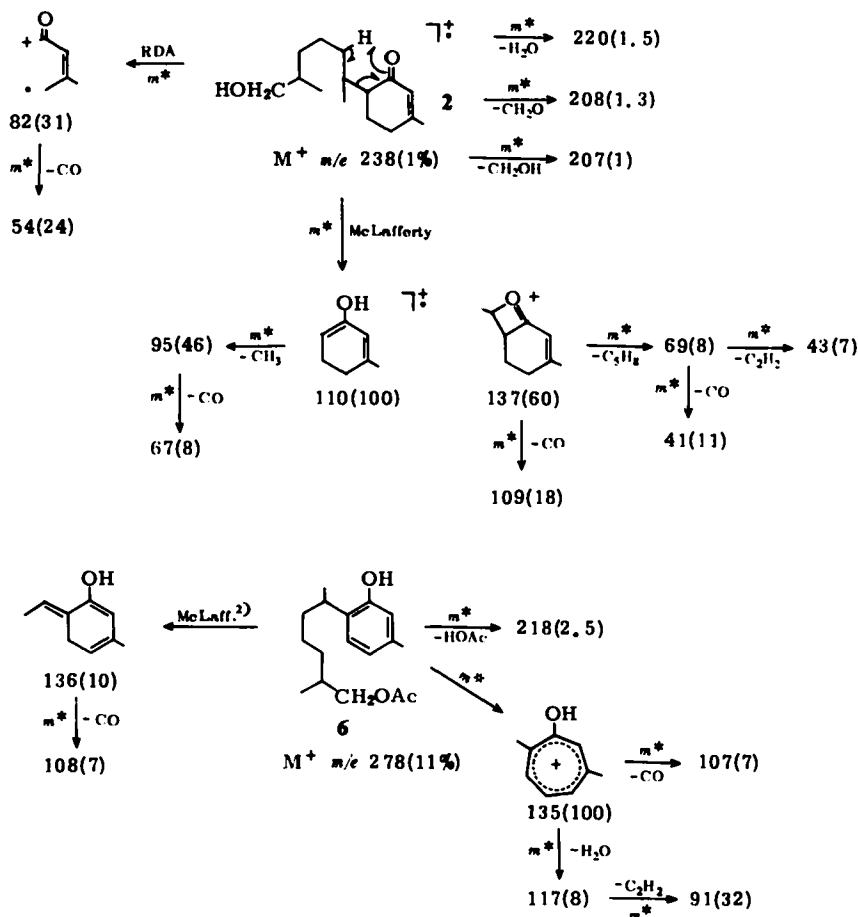
NMR-Daten in  $\tau$ -Werten ( $\text{CCl}_4$ )

	2	2 + Eu(fod) <sub>3</sub>	3	4	5	6
2-H	s(br) 4.26	s 2.32	q 4.26 <sup>e)</sup>	s(br) 4.25	s(br) 4.20	s 3.55
4-H	m 7.73	m 7.15	m 7.75	m 7.8	m 5.27	d 3.45 <sup>b)</sup>
6-H	m 7.73	m 6.1	m 7.75	m 7.8	m 7.8	—
5-H	} m 8.7	m 7.4	} m 8.7	} m 8.7	} m 8.7	d 3.10 <sup>b)</sup>
7-H		m 6.3				
8,9-H		m 7.55				
10-H		m 6.2				
11-H		m 5.65				
12-H	d 6.66 <sup>a)</sup>	d(br) 3.32 <sup>d)</sup> d(br) 3.48 <sup>d)</sup>	d 0.47 <sup>f)</sup>	dd 6.16 <sup>g)</sup>	dd 6.15 <sup>g)</sup>	m 6.20
13-H	d 9.13 <sup>b)</sup>	7.76	d 8.93 <sup>b)</sup>	d 9.06	d 9.05	d 8.83 <sup>b)</sup>
14-H	d 9.25 <sup>c)</sup>	8.35	d 9.23 <sup>c)</sup>	d 9.23	d 9.21	d 9.13 <sup>b)</sup>
15-H	s(br) 8.08	7.70	d 8.08 <sup>c)</sup>	s(br) 8.07	s(br) 7.95	s 7.79

a)  $J = 6$  Hz. b)  $J = 6.5$ . c)  $J \dots 7$ . d)  $J = 11$ . e)  $J = 1$ . f)  $J = 2$ . g)  $J = 6 + 1.3$ . h)  $J = 8$ .

Wie bereits erwähnt, bestätigen die Massenspektren von 2, 3 und 6 eindeutig die angegebenen Strukturen. Durch Hochauflösung der Fragmente und Bestimmung der metastabilen Peaks sind die folgenden Schemata weitgehend gesichert:

Das Schema für 2 zeigt, daß die entscheidende Frage nach der Stellung der Keto-funktion durch die beobachtete Mc Lafferty-Umlagerung, die zum Basispeak führt, und die Retrodien-Spaltung ( $m/e$  82) zusammen mit den übrigen Daten klar beantwortet wird. Das Auftreten des intensiven Fragments  $m/e$  137 läßt vermuten, daß



diesem die angegebene oder eine analoge Struktur zukommt; die sich anschließenden Spaltungen bestätigen diese Annahme. Das Massenspektrum von 3 ist dem von 2 weitgehend analog.

Das Verhalten des Phenols 6 im Massenspektrometer ist deutlich verschieden von dem von 2. Die McLafferty-artige Spaltung ist zwar noch zu beobachten<sup>2)</sup>, aber das durch Benzylspaltung wahrscheinlich unter Nachbargruppenbeteiligung gebildete Fragment, das den Basis-Peak darstellt, dürfte die Struktur eines Hydroxytropylium-Ions besitzen. Dieses erleidet dann sekundär zwei weitere Spaltungen, die übliche CO-Abspaltung sowie eventuell als cyclische Fragmentierung eine H<sub>2</sub>O-Abspaltung, die wiederum eine *o*-Stellung von CH<sub>3</sub> und OH erfordert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>2)</sup> Vgl. R. T. Gray, R. J. Spengler und C. Djerassi, J. Org. Chem. 35, 1525 (1970); M. Fischer und C. Djerassi, Chem. Ber. 99, 750 (1966).

## Experimenteller Teil

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte) und die Massenspektren mit dem Varian MAT 711 (Direkt-einlaß) aufgenommen. Die Drehwerte bestimmte man im Perkin-Elmer-Polarimeter. Für die Säulenchromatographie (SC) verwendete man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie (DC)  $\text{SiO}_2$  PF 254. Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (Sdp. 30–50°C)(=Ä/PÄ)-Gemische.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Ptilostemon chamaepeuce (L.) Less.* 250 g zerkleinerte Wurzeln<sup>3)</sup> extrahierte man zweimal mit Ä/PÄ (1:2) und trennte den erhaltenen Extrakt zunächst grob durch SC. Mit PÄ eluierte man ca. 1 mg **1**, mit Ä/PÄ (1:10) 75 mg **3** und mit Ä/PÄ (1:1) 100 mg **2**. **2** und **3** reinigte man durch DC (Ä/PÄ 1:1 bzw. 1:3).

*Ptilostemonol (3):* Farbloses Öl. — UV:  $\lambda_{\text{max}} = 237 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 8500$ ). — IR: CHO 2720, 1737; C=C—CO 1676  $\text{cm}^{-1}$ . — MS:  $M^+ m/e$  236.177 (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$  236.178).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-20.1} \quad \frac{578}{-21.4} \quad \frac{546}{-26.6} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-91.8^{\circ}} \quad (c = 1.74/\text{CHCl}_3)$$

10 mg **3** in 2 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  reduzierte man mit 20 mg  $\text{NaBH}_4$ . Nach 5 min versetzte man mit verd. Schwefelsäure, nahm in Ä auf und reinigte durch DC (Ä/PÄ 1:1). Man erhielt in 80proz. Ausb. **2**, nach DC, IR- und NMR-Spektren identisch mit natürlichem **2**.

*Ptilostemonol (2):* Farbloses Öl. — UV:  $\lambda_{\text{max}} = 237 \text{ nm}$ . — IR: OH 3620; C=C—CO 1675  $\text{cm}^{-1}$ . — MS:  $M^+ m/e$  238.194 (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$  238.193).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-40.8} \quad \frac{578}{-43} \quad \frac{546}{-51.4} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-123^{\circ}} \quad (c = 1.34/\text{CHCl}_3)$$

50 mg **2** in 2 ml Acetanhydrid ließ man unter Zusatz von 1.0 ml Pyridin 12 h bei 20°C stehen. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch DC (Ä/PÄ 1:3), und erhielt in 90proz. Ausb. **4**.

40 mg **4** in 5 ml  $\text{CCl}_4$  bestrahlte man unter Zusatz von 35 mg *N*-Bromsuccinimid 10 min mit einer 500 W-Glühlampe. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch DC, Ausb. 70% **5**. 30 mg **5** erwärmte man 2 h in 2 ml Collidin auf 120°C. Nach DC-Reinigung des Reaktionsproduktes (Ä/PÄ) 1:3 erhielt man in 60proz. Ausb. **6**, farbloses Öl. — IR: OH 3620; OAc 1745, 1250  $\text{cm}^{-1}$ . — MS:  $M^+ m/e$  278.188 (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3$  278.188).

<sup>3)</sup> Die Pflanzen wurden an der Marmarameer-Küste gesammelt und von Prof. Dr. G. Wagnitz, Bot. Institut, Universität Göttingen, bestimmt.