

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

107. Jahrg. Nr. 4

S. 1071—1408

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, XXX¹⁾

Über ein neues Furansequiterpen aus *Stilpnophytum linifolium* (Thunb.) Less.

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 6. Dezember 1973

Neben bereits bekannten Furansequiterpenen enthält *Stilpnophytum linifolium* (Thunb.) Less. eine neue Verbindung **4**, deren Struktur geklärt wird. Die chemotaxonomischen Aspekte werden diskutiert.

Naturally Occuring Terpene Derivatives, XXX¹⁾

On a New Furan-Sesquiterpene from *Stilpnophytum linifolium* (Thunb.) Less.

Besides already known furane-sesquiterpenes *Stilpnophytum linifolium* (Thunb.) Less. contains a new compound **4**, the structure of which is elucidated. The chemotaxonomical aspects are discussed.

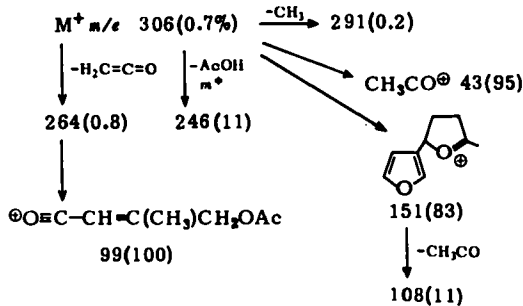
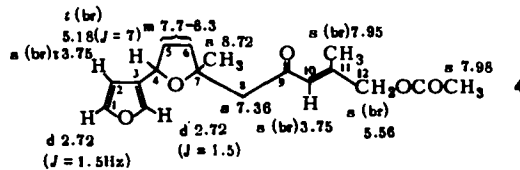
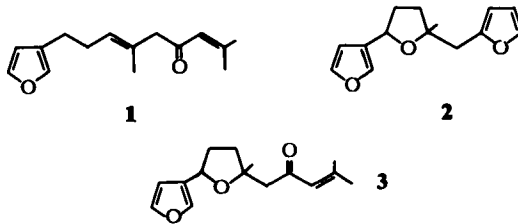
Die südafrikanische Gattung *Stilpnophytum* (Fam. *Compositae*, Tribus *Anthemideae*) ist bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Da es interessant war, wie sich diese Gattung in die bereits untersuchten Gruppen dieser Tribus einordnet, haben wir in Südafrika gesammeltes Material von *Stilpnophytum linifolium* (Thunb.) Less. näher untersucht²⁾. Sowohl die Wurzeln als auch die oberirdischen Teile enthalten keine Acetylenverbindungen. Dagegen erkennt man im NMR- und IR-Spektrum sofort, daß diese Pflanze Furanverbindungen enthält. Aus dem Wurzelextrakt isoliert man die schon in anderen Vertretern dieser Tribus aufgefundenen Furansequiterpene **1** und **2**³⁾. Die oberirdischen Teile enthalten dagegen das ebenfalls bereits bekannte Dehydro-gaion (**3**)³⁾ sowie eine weitere Verbindung, bei der es sich

¹⁾ XXIX. Mittel.: F. Bohlmann, N. Rao und H. Schwarz, Chem. Ber. **107**, 650 (1974).

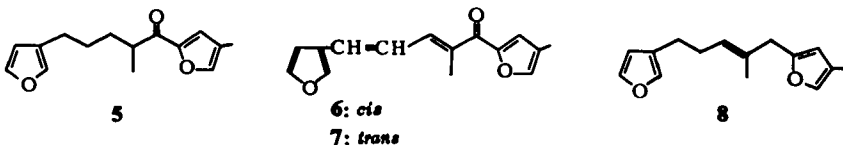
²⁾ Herrn C. Geldenhuys, Saasveld Forest Research Station, George, danken wir für die Hilfe bei der Suche des Pflanzenmaterials.

³⁾ F. Bohlmann und N. Rao, Tetrahedron Lett. **1972**, 1039.

nach dem NMR-Spektrum wieder um ein β -substituiertes Furan handeln muß [d τ 2.72 (2) ($J = 1.5$ Hz) und s(br) 3.75 (1)]. Das breite Singulett bei τ 3.75 ist jedoch durch das Signal eines olefinischen Protons überlagert. IR- und NMR-Spektren zeigen weiterhin, daß ein Acetat vorliegt, das nach dem NMR-Spektrum allylisch ist [s(br) 5.56]. Ein Singulett bei τ 8.72 (3) deutet auf eine Methylgruppe hin, die an einem C-Atom steht, das noch eine O-Funktion trägt. Zusammen mit allen übrigen Daten ergibt sich daraus für den Naturstoff die Struktur 4. Auch das Massenspektrum ist nur vereinbar mit dieser Annahme. Die Stereochemie der Doppelbindung folgt klar aus den Signallagen der CH_3 - und der CH_2OAc -Gruppen im NMR-Spektrum. Es handelt sich also um 12-Acetoxy-10,11-dehydraongaion (4):



Ebenfalls keine Acetylenverbindungen enthält *Eumorphia dregeana* DC. Auch hier isoliert man Furanesquiterpene, und zwar die bereits bekannten Verbindungen 5–7⁴⁾, während *Asaemia axillaris* (Less.) Harv. neben 6 und 7 auch 8⁴⁾ enthält:



⁴⁾ H. Bornowski, Privatmitteilung.

Damit sind derartige Furansesquiterpene bereits aus sieben verschiedenen Gattungen der Tribus *Anthemideae* isoliert worden (*Lasiospermum*⁴⁾, *Ursinia*⁴⁾, *Phymaspermum*⁵⁾, *Athanasia*³⁾, *Stilpnophytum*, *Eumorphia* und *Asaemia*). Bei allen Gattungen handelt es sich um typisch südafrikanische. Obwohl die erwähnten Gattungen auf beide Subtribus verteilt sind, ist damit eine engere Verwandtschaft sehr wahrscheinlich. Allen Gattungen ist ebenfalls gemeinsam, daß sie keine Acetylenverbindungen enthalten, die sonst in dieser Tribus sehr verbreitet sind.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren in CCl₄ wurden mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl₄ mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ-Werte) und die Massenspektren mit dem Varian MAT 711 (Direkteinlaß, mit Datenverarbeitung) aufgenommen. Die Drehwerte bestimmte man mit dem Perkin-Elmer-Polarimeter. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) benutzte man SiO₂ PF 254 und Äther/Petroläther (Sdp. 30–60°C)(= Ä/PÄ)-Gemische als Laufmittel.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Stilpnophytum linifolium (Thunb.) Less.: 100 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man mit Ä und trennte den erhaltenen Extrakt durch DC (Ä/PÄ 1:10). Man erhielt 15 mg 2³⁾ und 15 mg 1³⁾, das etwas polarer ist.

Den Extrakt aus 500 g oberirdischen Teilen trennte man zunächst grob durch SC und eluierte mit Ä/PÄ (1:3) ein Gemisch von 3³⁾ und 4, das durch DC (Ä/PÄ 1:3) aufgetrennt wurde. Die unpolare Zone ergab 70 mg 3 und die nächste Zone 55 mg 4.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Eumorphia dregeana DC.: 140 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man mit Ä und trennte den erhaltenen Extrakt durch SC und DC. Mit Ä/PÄ (1:3) erhielt man 5 mg 5⁴⁾, 20 mg 6⁴⁾ und 20 mg 7⁴⁾.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Asaemia axillaris (Less.) Harv.: 170 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man mit Ä und trennte den erhaltenen Extrakt durch SC und DC. Mit PÄ/Ä (1:20) erhielt man 50 mg 8⁴⁾ und mit Ä/PÄ (1:3) 20 mg 6⁴⁾ und 6 mg 7⁴⁾.

12-Acetoxy-10,11-dehydraongaion (4): Farbloses Öl. — IR: OAc 1750, 1230; C=C—CO 1690, 1630; Furan 1510, 877 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 306.146 (ber. für C₁₇H₂₂O₅ 306.147).

$$[\alpha]_{23}^{\lambda} = \frac{589}{-29} \quad \frac{578}{-30.2} \quad \frac{546}{-35} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-68^{\circ}} \quad (c = 5.49, \text{CHCl}_3)$$

⁵⁾ F. Bohlmann und Ch. Zdero, *Tetrahedron Lett.* 1972, 851.