

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, XLV¹⁾

Über Inhaltsstoffe von *Scaevola lobelia* (Th) Murr.

Ferdinand Bohlmann*, Joachim Jacob und Michael Grenz

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

Eingegangen am 24. Juli 1974

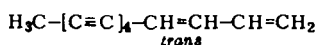
Die Untersuchung von *Scaevola lobelia* (Th) Murr. ergibt Spuren des Polyins **1** sowie die Coumarine **2** und **4** und Ester des Terpenaldehyds **3**. Außerdem wird ein Triterpenacetat (**6**) isoliert und in seiner Konstitution durch spektroskopische Methoden geklärt. Die verwandtschaftlichen Beziehungen der Familie *Goodeniaceae* werden diskutiert.

Naturally Occurring Terpene Derivatives, XLV¹⁾

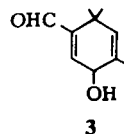
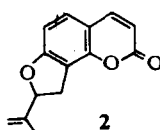
On the Constituents of *Scaevola lobelia* (Th) Murr.

The investigation of *Scaevola lobelia* (Th) Murr. yields traces of the polyene **1** as well as the coumarins **2** and **4** and esters of the terpene aldehyde **3**. Furtheron a triterpene acetate (**6**) has been isolated, its structure being elucidated by spectroscopic methods. The relationships of the family *Goodeniaceae* are discussed.

Die Familie *Goodeniaceae* ist botanisch nahe verwandt mit der Familie *Campanulaceae*²⁾. Da diese Familie den *Compositae* nahe steht, war es interessant, ob auch die Inhaltsstoffe derartige Beziehungen erkennen lassen. Wir haben daher einen südafrikanischen Vertreter dieser Familie — *Scaevola lobelia* (Th) Murr. — näher untersucht. Sowohl die Wurzeln als auch die oberirdischen Teile enthalten in sehr geringer Konzentration den aus Compositen isolierten Polyin-Kohlenwasserstoff **1**³⁾ und das Angenomalin (**2**)⁴⁾, während die oberirdischen Teile zusätzlich ein komplexes Gemisch von Estern des Ferulols (**3**)⁵⁾, die wie **2** aus vielen Umbelliferen isoliert worden sind, enthalten:



1



Neben **2** isoliert man ein mit **2** isomeres Coumarin, dem aufgrund der spektroskopischen Daten nur die Struktur **4** zukommen kann:

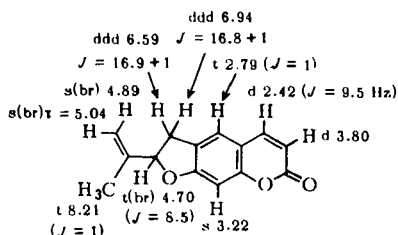
¹⁾ XLIV. Mittel.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 108, 362 (1975).

²⁾ A. Engler und K. Prantl, Die Natürlichen Pflanzenfamilien, Bd. IV, 5, Verlag W. Engelmann, Leipzig 1895.

³⁾ F. Bohlmann, K. M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. 97, 2125 (1964).

⁴⁾ K. Hata und K. Sano, Tetrahedron Lett. 1966, 1461.

⁵⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 102, 2211 (1969); 104, 1957 (1971).



4

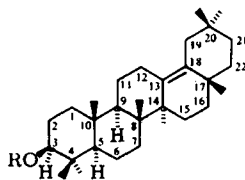
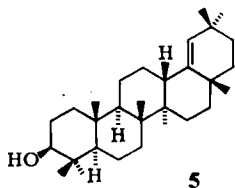
Die weniger polaren Anteile des Wurzelextraktes enthalten eine Verbindung der Summenformel $C_{32}H_{52}O_2$, bei der es sich offensichtlich um das Acetat eines Triterpenalkohols handelt. Das NMR-Spektrum zeigt neben einem dd bei $\tau = 5.48$ (1) ($J = 10.5 + 4.5$ Hz) nur ein dm 7.33 (1) ($J = 14$) und ein d(br) 7.71 (1) ($J = 14$) sowie ein s 7.95 (3). Alle übrigen Signale bilden komplexe Multipletts von $\tau = 8-9$, aus denen nur 8 Methylsingulets herausragen ($\tau = 8.83, 8.98, 9.05, 9.09, 9.12$ ($2 \times$), $9.14, 9.29$). Die Signale 7.33 und 7.71 sind nur zu deuten, wenn das Triterpen noch eine ditertiäre Doppelbindung enthält. Nach der Summenformel wäre damit das Vorliegen eines pentacyclischen Triterpens am wahrscheinlichsten. Um näheres über das C-Gerüst zu erfahren, haben wir das NMR-Spektrum des entsprechenden Alkohols mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Shift-Reagenz vermessen. Alle acht Methylsingulets werden dabei aufgetrennt. Die nach der Methode von Buckley und Mitarbb.⁶⁾ durchgeführte Normierung der Methylshifts ergibt Werte, die am besten mit denen von Germanicol (5) übereinstimmen (s. u.). Jedoch deuten die relativ großen Abweichungen bei den Shifts von zwei CH_3 -Signalen auf eine andere Stellung dieser Methylgruppen und entsprechend auf eine andere Lage der Doppelbindung hin.

Die Lage der Doppelbindung wird durch die Fragmentierung im Massenspektrometer weitgehend gesichert. Die Hauptfragmente entsprechen denen für ein $\Delta^{13(18)}$ -Olean-Gerüst⁷⁾. Da keine Fragmente der Ringe C, D + E mit einer durch Essigsäure-Abspaltung gebildeten zusätzlichen Doppelbindung beobachtet werden, kann die O-Acetat-Gruppe nicht an diesen Ringen stehen, obwohl die tiefe Lage der Signale bei $\tau = 7.33$ und 7.71 auf einen Entschirmungs-Effekt der Acetat-Gruppe hindeutet und somit eine räumliche Nähe zwischen Doppelbindung und Acetat-Gruppe zu vermuten wäre. Allerdings zeigen beide Signale einen „Dacheffekt“, der vermuten läßt, daß jeweils ein Kopplungspartner im Multiplett bei $\tau = 8-9$ zu suchen ist, was eine Kopplung der beiden Signale miteinander ausschließt. Die Stellung der O-Acetat-Gruppe ergibt sich eindeutig durch Entkopplungsexperimente nach Zugabe von $\text{Eu}(\text{fod})_3$. Dabei zeigt sich, daß das der Acetat-Gruppe benachbarte CH_2 ein weiteres CH_2 als Nachbarn hat. Das ist jedoch nur möglich, wenn die O-Acetat-Gruppe äquatorial an C-3 steht. Somit sprechen alle Daten für die Struktur 6. Die tiefe Lage der Signale für zwei allylische H-Atome muß demnach auf eine gegenseitige Wechselwirkung von 12e-H und 19e-H zurückzuführen sein. Einen ähnlichen Effekt haben wir in der Chinolizidin-Reihe⁸⁾ beobachtet.

⁶⁾ D. G. Buckley, G. H. Green, E. Ritchie und W. C. Taylor, Chem. Ind. (London) **13**, 298 (1971).

⁷⁾ H. Budzikiewicz, J. M. Wilson und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3693 (1963).

⁸⁾ F. Bohlmann, D. Schumann und C. Arndt, Tetrahedron Lett. **1965**, 2705.



6: R = Ac
7: R = OH

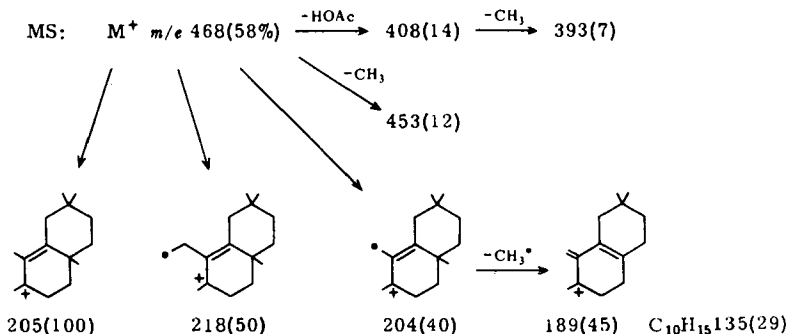
NMR-Signale von **6** (in CDCl₃, τ-Werte, TMS als innerer Standard)

		+ Eu(fod) ₃	Einstrahlung auf
3a-H	dd 5.48	dd 0.15	2e-H → d 2a-H → d
2a-H		ddt 5.31	3a-H → ddd 2e-H → dt
2e-H	m 8.0–8.4	ddt 6.51	3a-H → dt 2a-H → dt
–OCOCH ₃	s 7.95	s 3.80	
4β-CH ₃		s 7.58	
4α-CH ₃		s 7.84	
10β-CH ₃		s 8.56	

$J_{3a,2e} = J_{2e,1a} = J_{2e,1e} = J_{2a,1e} = 4.5$ Hz; $J_{3a,2a} = J_{2a,1a} = 10.5$ Hz; $J_{2e,2a} = 13$ Hz.

Normierte Verschiebungen der CH₃-Signale bei **5** und **7** (τ-Werte, maximaler Shift = 10.0)

	4α	4β	10β	8β	14α	17β	20β	20α
5	10.0	9.5	4.8	2.7	1.6	1.5	1.1	1.0
7	10.0	9.6	4.9	2.8	2.2	1.8	1.4	1.1



Das Vorliegen einer ditertiären Doppelbindung wird weiterhin durch das ¹³C-NMR-Spektrum gesichert (C-13 und C-18 s(br) 134.4 und 133.4 ppm).

Die Inhaltsstoffe von *Scaevola lobelia* lassen somit eine Verwandtschaft der *Goodeniaceae* mit den *Compositae* bzw. *Campanulaceae* (**1**) sowie auch mit den *Umbelliferae* (**2**, **3** und **4**) erkennen. Weitere Untersuchungen sind jedoch notwendig, um diese Befunde zu stützen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR: Beckman DK 1, CCl_4 ; — NMR: Varian HA 100 bzw. XL 100, CDCl_3 , τ -Werte, CFT 20, TMS intern; — MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, 70 eV. Für die Säulenchromatographie (SC) benutzte man Al_2O_3 (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2PF 254. Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (30–60°C) (= Ä/PÄ)-Gemische. Bereits bekannte Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren sowie durch DC-Vergleich.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Scaevola lobelia (Th) Murr.: Der Äther-Extrakt aus 1 kg Wurzeln ergab nach SC und DC ca. 0.3 mg **1**, 200 mg **6** (Ä/PÄ 1:10), 20 mg **2** und 20 mg **4**. Die oberirdischen Teile (10 kg) ergaben ebenfalls **1** (0.2 mg), **2** (15 mg), **4** (10 mg) und 200 mg eines Estergemisches des Carbinols **3**.

Isoangenomalin (4): Farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 117°C. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 329$, (296), 255, 245, (222), 204 nm ($\epsilon = 15500$, 7300, 3650, 4100, 10950, 22100). — IR: Cumarin 1740, 1610 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ m/e$ 228.080 (93%) (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 228.079); — CH_3 213 (100); 213 -- CO 185 (27).

19H,13(18)-Dehydrogermanicolacetat (6): Farblose Kristalle aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, Schmp. 208°C. — IR: OAc 1720, 1260 cm^{-1} . $[\alpha]_{\text{D}} = -21.0^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1.0$).

$\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ (468.7) Ber. C 82.05 H 11.11 Gef. C 81.67 H 11.04

25 mg **6** in 6 ml $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Dioxan}$ (1:1) erwärmte man 2 h mit 100 mg KOH in 0.2 ml Wasser zum Sieden. Nach DC (Ä/PÄ 1:2) erhielt man 20 mg **7**, farblose Kristalle aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, Schmp. 191°C. — IR: OH 3610 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ m/e$ 426.387 (34%) (ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ 426.386). — NMR: 3a-H dd 6.76 (1) ($J = 10$ + 6 Hz), 12e-H dm 7.33 (1) ($J = 14$), 19e-H d(br) 7.71 (1) ($J = 14$); CH_3 : s 8.82 (3), 8.97 (3), 8.99 (3), 9.05 (3), 9.12 (6), 9.22 (3), 9.29 (3).

[296/74]