

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, XLVI¹⁾

Ein neues Sesquiterpenlacton aus *Matricaria suffruticosa* var. *leptoloba*

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. August 1974

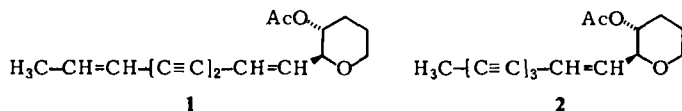
Die oberirdischen Teile von *Matricaria suffruticosa* var. *leptoloba* enthalten neben den Polyinen 1 und 2 9 α -Acetoxyparthenolid (4), dessen Struktur durch spektroskopische Methoden geklärt wird.

Naturally Occurring Terpene Derivatives, XLVI¹⁾

A New Sesquiterpene Lactone from *Matricaria suffruticosa* var. *leptoloba*

The aerial parts of *Matricaria suffruticosa* var. *leptoloba* contain besides the polyynes 1 and 2 9 α -acetoxyparthenolide (4), its structure being elucidated by spectroscopic methods.

Die südafrikanischen Vertreter der Gattung *Matricaria* (Fam. *Compositae*) werden neuerdings teilweise in die Gattung *Pentzia* eingereiht. Nach unseren bisherigen Untersuchungen sind auch die Inhaltsstoffe dieser beiden Gattungen charakteristisch verschieden²⁾. Wir haben jetzt eine weitere Art, die ebenfalls in Südafrika heimische *Matricaria suffruticosa* var. *leptoloba*, untersucht. Die Wurzeln und auch die oberirdischen Teile³⁾ enthalten das Tetrahydropyran-Derivat 1³⁾ sowie kleine Mengen des Triinens 2³⁾. 1 haben wir neben anderen Polyinen auch aus *Matricaria nigellaefolia* DC isoliert²⁾:



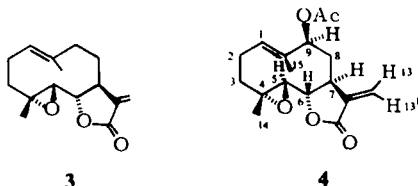
Die oberirdischen Teile von *M. suffruticosa* var. *leptoloba* enthalten daneben ein Lacton (IR: 1775 cm⁻¹), bei dem es sich offensichtlich um ein Sesquiterpen handelt. Wie man aus dem IR-Spektrum entnehmen kann, enthält das Lacton zusätzlich eine O-Acetyl-Gruppe (1750, 1235 cm⁻¹). Im Massenspektrum beobachtet man keinen Molekülpeak, jedoch ein deutliches Fragment, das offenbar durch Abspaltung eines

1) XLV. Mitteil.: F. Bohlmann, J. Jacob und M. Grenz, Chem. Ber. 108, 433 (1975), vorstehend.

2) F. Bohlmann, T. Burkhardt und Ch. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.

3) C. Chin, M. C. Cutler, Sir E. Jones, J. Lee, S. Safe und V. Thaller, J. Chem. Soc. C 1970, 314.

Acetoxyradikals gebildet wird. Entsprechend beobachtet man einen metastabilen Peak, der anzeigt, daß m/e 247 nur aus m/e 306 gebildet wird. Die Hochauflösung von m/e 247 gibt die Summenformel $C_{15}H_{19}O_3$, so daß dem Naturstoff die Zusammensetzung $C_{17}H_{22}O_5$ zukommen muß. Das NMR-Spektrum ähnelt sehr dem von Parthenolid (3)⁴⁾, lediglich durch die O-Acetyl-Gruppe sind entsprechend einige Signale zusätzlich bzw. verändert. Durch Messungen unter Zusatz von $Eu(fod)_3$ sowie durch Doppelresonanzmessungen läßt sich die Stellung des Esterrestes eindeutig festlegen, so daß nur die Struktur 4 mit allen Daten (s. Tab.) vereinbar ist. Dreiding-Modelle zeigen, daß die gefundenen Kopplungskonstanten am besten mit der in 4 angegebenen Konfiguration an C-9 vereinbar sind, während die Stereochemie an C-4 bis C-7 sicher sein dürfte:



NMR-Signale von 4 (TMS als innerer Standard, τ -Werte)

	CDCl ₃	+ Eu(fod) ₃ Δ	C ₆ D ₆		CDCl ₃	+ Eu(fod) ₃ Δ	C ₆ D ₆
1-H	ddq 4.57	0.85	m 4.83	8'-H	ddd 8.10	0.82	m 8.2
2-H	m 7.7	0.45	m 7.9–8.2	9-H	d(br) 4.81	1.49	d(br) 5.04
3-H	m 8.7		m 8.7	13-H	d 4.45	0.61	d 4.86
5-H	d 7.28	1.49	d 7.74	13'-H	d 3.71	0.82	d 3.81
6-H	dd 6.12	1.26	dd 6.66	14-H	s 8.71	0.67	s 9.10
7-H	dddd 6.78	0.99	m 7.19	15-H	s(br) 8.23	0.43	s(br) 8.70
8-H	ddd 7.55	0.93	ddd 8.02	OAc	s 7.88	0.97	s 8.23

$J_{1,2} = 10 + 4$ Hz; $J_{1,15} = 1.2$; $J_{5,6} = 8.7$; $J_{6,7} = 8$; $J_{7,8} = 8$; $J_{7,8'} = 1.5$; $J_{8,8'} = 15$; $J_{8,9} = 1$; $J_{8',9} = 5.5$; $J_{7,13} = 3.5$; $J_{7,13'} = 3.1$. Nach Zusatz von $Eu(fod)_3$ und Einstrahlung auf 5.8 (7-H): ddd 6.62 \rightarrow dd ($J = 15$ u. 5.5, scharf) (8-H), dd 7.28 \rightarrow d ($J = 15$) (8'-H), dd 4.86 \rightarrow s(br) (6-H); Einstrahlung auf 3.32 (9-H): ddd 6.62 \rightarrow d(br) ($J = 15$) (8-H); auf 2.89 (13'-H): m 5.79 \rightarrow dddd ($J = 8, 8, 3.5$ u. 1.5) (7-H).

Das gemeinsame Vorkommen von 1 und 4 in dieser *Matricaria*-Art ist interessant, da wir aus *M. nigellaefolia* DC neben 1 auch Custonolid, das eine Vorstufe von 4 sein dürfte, isoliert haben²⁾. Die untersuchte Art sollte demnach nicht in die Gattung *Pentzia* übergeführt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. J. Rourke, Compton Herbarium Kirstenbosch, für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung der Pflanze.

⁴⁾ T. R. Govindachari, B. S. Joshi und V. N. Kamat, *Tetrahedron* **21**, 1509 (1965).

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9, CCl₄; NMR: Varian XL 100 (τ-Werte, TMS als innerer Standard); MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV).

Isolierung der Inhaltsstoffe: 100 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man bei 25°C mit Äther und trennte den erhaltenen Extrakt durch Dünnschichtchromatographie (DC) (Äther/Petroläther (30–60°C) (=Ä/PÄ) 1:4). Man erhielt 15 mg **1** und ca. 2 mg **2**, deren UV-, IR- und NMR-Spektren identisch waren mit denen von authent. Material. Der analog gewonnene Extrakt aus 300 g oberirdischen Teilen ergab nach Abtrennung von gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Digerieren mit Methanol nach Säulenchromatographie (Al₂O₃, Akt.-Stufe II) und DC (SiO₂ PF 254) 2 mg **1** und ca. 0.3 mg **2** sowie 120 mg **4** (Ä/PÄ 2:1).

9α-Acetoxyparthenolid (4): Farbloses zähes Öl. – IR: γ-Lacton 1775; OAc 1750, 1235; C=C 1660 cm⁻¹. – MS: M⁺ –; –OAc 247.1334 (4%) (ber. für C₁₅H₁₉O₃ 247.1334); CH₃CO⁺ 43 (100).

$$[\alpha]_{25}^{\lambda} = \frac{589}{-59.7} \quad \frac{578}{-62.6} \quad \frac{546 \text{ nm}}{-72.1^{\circ}} \quad (c = 4.7, \text{CHCl}_3)$$

C₁₇H₂₂O₅ (306.4) Ber. C 66.63 H 7.24 Gef. C 66.63 H 7.31

[319/74]