

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, LI¹⁾

Ein neues Sesquiterpen-Chinon aus *Seseli*-Arten

Ferdinand Bohlmann*, Christa Zdero und Albert Suwita

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

Eingegangen am 10. Februar 1975

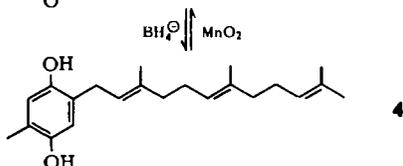
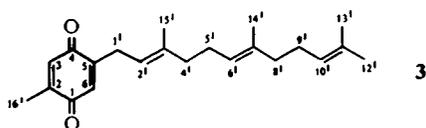
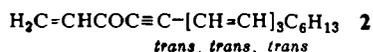
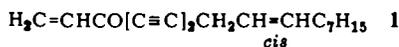
Aus drei verschiedenen *Seseli*-Arten wird ein Chinon isoliert (3), dessen Struktur durch spektroskopische Methoden und durch Synthese geklärt wird.

Naturally Occurring Terpene Derivatives, LI¹⁾

A New Sesquiterpene Quinone from *Seseli* Species

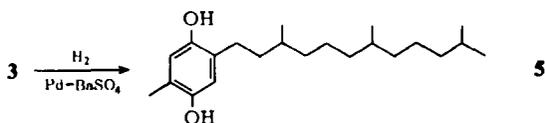
From three different *Seseli* species a quinone has been isolated, its structure being elucidated by spectroscopic methods as well as by synthesis.

Vor einiger Zeit haben wir bereits mehrere Vertreter der Gattung *Seseli* (Fam. *Umbelliferae*) untersucht, wobei sich gezeigt hat, daß hier die Polyene, die zum Teil für die ganze Familie charakteristisch sind, vorherrschen²⁾. Wir haben inzwischen weitere Vertreter untersucht und im wesentlichen die gleichen Inhaltsstoffe isoliert. *Seseli elatum* L. enthält jedoch neben 1 und 2 eine Verbindung mit der Summenformel C₂₂H₃₀O₂, die nur schwer von 2 zu trennen ist. Die Substanz läßt sich jedoch leicht reduzieren und wieder oxidieren, so daß eine Reinigung möglich ist. Alle Daten sprechen eindeutig für die Struktur 3. Bei der Hydrierung erhält man 5.



¹⁾ L. Mitteil.: F. Bohlmann, R. Zeisberg und E. Klein, Org. Magn. Resonance, im Druck.

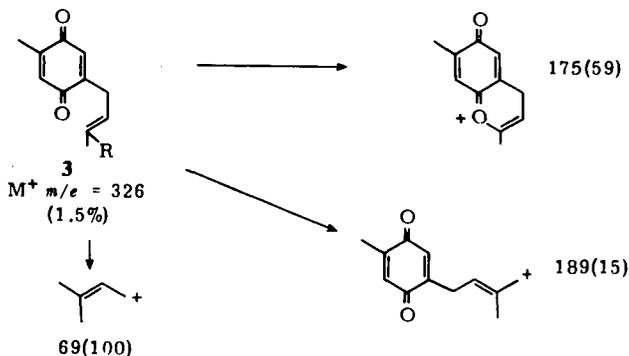
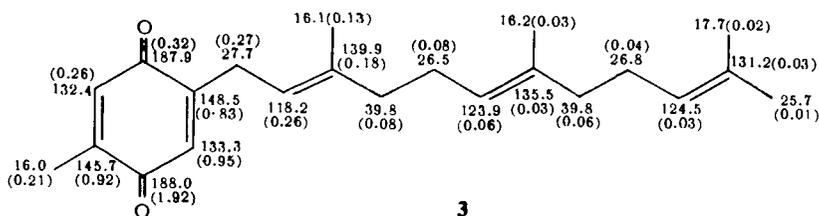
²⁾ F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 104, 2354 (1971).

¹H-NMR-Daten von 3 und 4

	3 (CCl ₄)	+ 0.3 mol Eu(fod) ₃ pro mol 3, Δ	4
3-H	q 3.52	1.89	} s(br) 3.67
6-H	t 3.61	1.81	
1'-H	d(br) 6.90	0.60	
2'-H	t(br) 4.84	0.40	
4',5'-H	} m 7.8–8.05	0.2	m 7.9–8.05
8',9'-H			
6'-H			
10'-H	m 4.93	0.03	m 4.97
12'-H	s(br) 8.33	0.0	s(br) 8.33
13'-H	s(br) 8.40	0.0	s(br) 8.41
14'-H	s(br) 8.40	0.06	s(br) 8.41
15'-H	s(br) 8.33	0.20	s(br) 8.26
16'-H	d 7.95	0.45	s 7.88

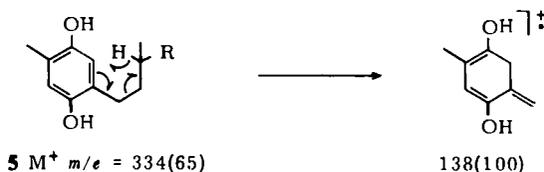
$J_{3,16'} = 1 \text{ Hz}; J_{1',2'} = 7 \text{ Hz}.$

Auch die ¹³C-NMR-Signale sind gut mit der Struktur 3 vereinbar (in Klammern Verschiebungen in ppm nach Zusatz von 0.2 mol Eu(fod)₃). Man erkennt, daß das Eu(fod)₃, offenbar bedingt durch sterische Einflüsse, unsymmetrisch angreift.



Das Massenspektrum von **3** zeigt das für Polyprenylchinone charakteristische Verhalten unter Bildung des Fragments $m/e = 175$ ³⁾.

Beim Hydrierungsprodukt **5** beobachtet man die charakteristische cyclische Fragmentierung von Alkylphenolen, die zum Basis-Peak $m/e = 138$ führt:



3 ist ein Plastochinon⁴⁾, das eine Methylgruppe weniger besitzt. Eine analoge Substanz mit Geranyl-Seitenkette ist bereits aus *Pyrola media* Sw. isoliert worden⁵⁾. Vielleicht spielt **3** wie die Plastochinone eine Rolle beim Elektronentransport in der Pflanze. **3** haben wir auch aus *Seseli annuum* L. und *Seseli leucospermum* Waldst. et Kit. isoliert, die beide außerdem **1** und **2** enthalten.

Durch Synthese wird die Struktur **3** bestätigt. Ausgehend vom Toluhydrochinon erhält man durch Umsetzung mit Farnesol in Gegenwart von Bortrifluorid-Ätherat in mäßiger Ausbeute **4**, das mit Mangandioxid **3** ergibt. Die spektroskopischen Daten des Syntheseprodukts stimmen mit denen des Naturstoffs überein.

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

Experimenteller Teil

UV-Spektren: in Äther, Beckman DK 1. – IR-Spektren: in CCl_4 , Beckman IR 9. – NMR-Spektren: in CCl_4 , Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte). – Massenspektren: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV). – Säulenchromatographie (SC): SiO_2 (Akt.-St. II); Dünnschichtchromatographie (DC): SiO_2 PF 254, Äther/Petroläther (Sdp. 30–60°C)-Gemische (= Ä/PÄ) als Laufmittel.

Isolierung der Inhaltsstoffe: Die frisch zerkleinerten Wurzeln extrahierte man bei 25°C mit Ä/PÄ (1 : 2) und trennte den erhaltenen Extrakt zunächst grob durch SC (PÄ bis Ä/PÄ 1 : 1) und die einzelnen Fraktionen weiter durch DC (Ä/PÄ 1 : 10). Die **3** enthaltenden Fraktionen wurden vereinigt, mit NaBH_4 reduziert und nach erneuter DC (Ä/PÄ 1 : 3) mit MnO_2 oxidiert.

Seseli elatum L.⁶⁾: 2 kg Wurzeln ergaben 250 mg **1**, 25 mg **2** und 25 mg **3** (Ä/PÄ 1 : 10).

Seseli leucospermum Waldst. et Kit.⁷⁾: 300 g Wurzeln lieferten 200 mg **1** und 35 mg **3**.

Seseli annuum L.⁸⁾: 50 g Wurzeln ergaben 50 mg **1**, 10 mg **2**, 10 mg **3** und 20 mg Falcarinolon.

5-Farnesyl-2-methyl-p-benzochinon („3-Desmethylplastochinon“) (**3**): Gelbgefärbtes Öl. – UV: $\lambda_{\text{max}} = 249 \text{ nm}$ ($\epsilon = 16500$). – IR: Chinon 1655, 1615; C=C 1640, 912 cm^{-1} . – MS: $\text{M}^+ \ m/e = 326.225$ (1.5%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2$ 326.225).

³⁾ R. F. Muraca, J. S. Whittick, G. D. Daves jr., P. Friis und K. Folkers, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1505 (1967).

⁴⁾ D. Miriti, H. W. Moore und K. Folkers, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1402 (1965).

⁵⁾ A. R. Burnett und R. H. Thomson, J. Chem. Soc. C **1968**, 857.

⁶⁾ Angezogen aus Samen vom Botanischen Garten Paris.

⁷⁾ Aus Samen vom Botanischen Garten Nancy.

⁸⁾ Aus Samen vom Botanischen Garten Dijon.

70 mg **3** in 5 ml Methanol reduzierte man mit 20 mg NaBH_4 (5 min, 25°C) und reinigte das Reaktionsprodukt durch DC (Ä/PÄ 1 : 3). Man erhielt 65 mg **4**, farbloses Öl. – IR: OH 3610 , 3490 cm^{-1} . – $M^+ m/e = 328.263$ (9%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2$ 328.264).

65 mg **4** in 10 ml Äther rührte man 10 min mit 600 mg MnO_2 . Anschließend reinigte man das Reaktionsprodukt durch DC (Ä/PÄ 1 : 10) und erhielt 60 mg **3**, identisch mit dem Naturstoff. 5 mg **3** in 5 ml Äther hydrierte man unter Zusatz von 50 mg Palladium/Bariumsulfat (5proz.). Man erhielt 5 mg **5** als farbloses Öl. – IR: OH 3610 cm^{-1} . – MS: $M^+ m/e = 334.288$ (65%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2$ 334.287).

Synthese von 3: 2.4 g Toluhydrochinon und 2.2 g Farnesol in 12 ml absol. Dioxan wurden mit 0.8 ml Bortrifluorid-Ätherat umgesetzt (vgl. l. c.⁵⁾). Nach Oxidation des Reaktionsproduktes mit der 10fachen Menge MnO_2 (s. o.) erhielt man nach SC (Ä/PÄ 1 : 10) 1.5 g rohes, noch etwas Tolu-chinon enthaltendes **3**, das durch DC (Ä/PÄ 1 : 10) gereinigt wurde. Gelbgefärbtes Öl, Sdp. $140^\circ\text{C}/0.1$ Torr (Badtemp., Kugelrohr), $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und MS-Spektren identisch mit denen des Naturstoffs.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (326.5) Ber. C 80.93 H 9.27 Gef. C 81.04 H 9.13

[53/75]