

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 65¹⁾

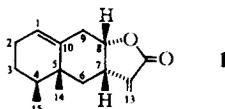
Ein neues Sesquiterpenlacton aus *Dugesia mexicana* Gray¹⁾

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 27. November 1975

Die in der Tribus *Heliantheae* (Fam. *Compositae*) eingruppierte Gattung *Dugesia* ist bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Wir haben den Wurzelextrakt von *Dugesia mexicana* Gray aufgetrennt und gefunden, daß hier keine Acetylenverbindungen vorkommen. Dagegen isoliert man ein Sesquiterpenlacton der Summenformel $C_{15}H_{20}O_2$, dem auf Grund der NMR-spektroskopischen Daten (270 MHz) die Konstitution 1 zugeordnet wird. Wir möchten 1 Dugesialacton nennen:



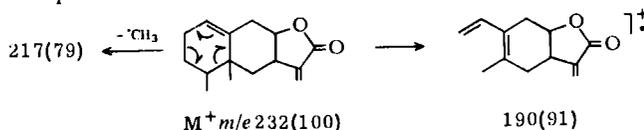
	CDC ₁₃ /C ₆ D ₆ (1 : 1)	+ Eu(fod) ₃ *) Δ	C ₆ D ₆
1-H	t(br) 4.71	0.15	t(br) 4.86
2-H	m 8.10	0.10	m 8.18
3-H	m 8.61	0.12	} m 8.70
4-H	m 8.67	0.27	
6-H	m 8.58	0.49	
7-H	m 7.38	0.56	m 7.62
8-H	ddd 5.77	0.65	ddd 5.95
9β-H	dd 7.60	0.29	dd 7.74
9α-H	dddd 7.84	0.44	dddd 7.93
13-H	d 3.86	1.21	d 3.84
13'-H	d 4.73	0.53	d 4.97
14-H	s 9.26	0.19	s 9.35
15-H	d 9.21	0.15	d 9.28

*) 0.2 mol bezogen auf 1; $J_{1,2} = J_{1,2'} = 3.5$ Hz; $J_{1,9\alpha} = J_{2,9\alpha} = 1.5$; $J_{4,15} = J_{7,8} = 7$; $J_{7,13} = J_{7,13'} = 2$; $J_{8,9\beta} = 7.5$; $J_{8,9\alpha} = 9.5$; $J_{9\alpha,9\beta} = 12.5$; Einstrahlung auf 2-H → 1-H s(br), 9α-H ddd; auf 4-H → 15-H s; auf 6-H → 7-H d(br) ($J = 7$); auf 9α-H → 1-H t (scharf) ($J = 3.5$); 8-H dd.

Die Stereochemie von 1 folgt aus den beobachteten Kopplungskonstanten sowie aus den Verschiebungen bei Zusatz von Eu(fod)₃ und aus Betrachtungen an Dreiding-Modellen. Nur bei β-ständigem 7- und 8-H ist die beobachtete Kopplung zwischen diesen H-Atomen von 7 Hz

¹⁾ 64. Mittel.: F. Bohlmann, H. J. Förster und C. H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

zu erklären. Bei α -ständigen Wasserstoffen sollte man, wie in anderen Fällen, eine kleinere Koppelung beobachten²⁾. Das Massenspektrum zeigt eine Retrodien-Spaltung, die das Vorliegen eines Eremophilan-Derivates stützt:



Die Isolierung von **1** aus einem Vertreter der Tribus *Heliantheae* ist überraschend, da Eremophilan-Derivate bisher nur in der Tribus *Senecioneae* gefunden wurden. Eine erneute Überprüfung der systematischen Einordnung dieser Gattung erscheint daher wünschenswert. Nach *Stuessy*³⁾ wird die Gattung in die Subtribus *Engelmanniinae* eingeordnet.

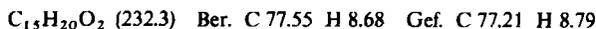
Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung dieser Arbeit und für die Bereitstellung von Mitteln für ein Bruker WH 270.

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9, in CCl_4 . – NMR: Bruker WH 270, TMS als innerer Standard, τ -Werte. – MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung. (Direkteinlaß, 70 eV).

Isolierung von Dugesialacton: 25 g lufttrockene Wurzeln⁴⁾ wurden zerkleinert und mit Äther extrahiert. Den erhaltenen Extrakt trennte man durch Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO_2 , GF 254, Äther/Petroläther (30–60°C) 1 : 10). Nach erneuter DC (Äther/Petroläther 1 : 3) erhielt man 50 mg **1**, farbloses Öl. – IR: C=C 3050, 1672; γ -Lacton 1780 cm^{-1} .

$$[\alpha]_{25}^{25} = \frac{589}{-13.6} \quad \frac{578}{-14.2} \quad \frac{546}{-16.7} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-35.5^\circ} \quad (c = 3.3, \text{CHCl}_3)$$



²⁾ H. Yoshioko, T. Mabry und B. Timmermann, Sesquiterpene Lactones, University of Tokyo Press, 1973.

³⁾ F. Stuessy, Revised subtribal classification of the *Heliantheae*, Symposium at Reading on Botany and Chemistry of the Compositae, Juli 1975.

⁴⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. B. Turner, Dept. of Botany, Univ. of Texas at Austin, für das Pflanzenmaterial.