

Notiz über ein neues Curcumen-Derivat aus *Elephantopus mollis* HBK¹⁾

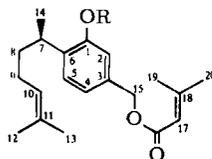
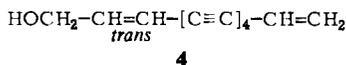
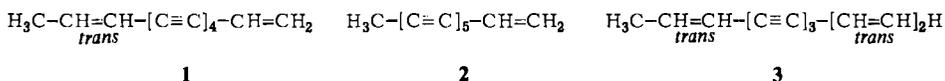
Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 31. März 1976

Aus der Gattung *Elephantopus* (Tribus *Vernoniaeae*, Fam. *Compositae*) sind bereits vier Vertreter untersucht worden. Während die Wurzeln die weitverbreiteten Polyine **1** und **2** enthalten²⁾, findet man in den oberirdischen Teilen verschiedene Germacrolide³⁾. Die Wurzeln von *E. mollis* HBK enthalten neben **1** die Polyine **3** und **4**. Daneben isoliert man jedoch eine Verbindung mit der Summenformel C₂₀H₂₈O₃. Das ¹H-NMR-Spektrum der optisch aktiven Substanz zeigt, daß Seneciosäure [d δ = 2.18 und 1.89 (J = 1) sowie qq 5.73 ppm (J = 1; 1)] offenbar als Benzylester (s(br) 5.05 ppm), vorliegt. Weitere Signale sprechen für das Vorhandensein eines unsymmetrisch trisubstituierten Aromaten, der eine phenolische OH-Gruppe trägt. Entsprechend erhält man mit Acetanhydrid ein Phenolacetat. Die restlichen Signale sind nur vereinbar mit dem Vorliegen der Seitenkette –CH(CH₃)CH₂CH₂CH=C(CH₃)₂. Diese Befunde lassen vermuten, daß ein α-Curcumen-Derivat vorliegt, das zwei zusätzliche O-Funktionen besitzt. Während die Stellung des Esterrestes klar ist, kann die Position der OH-Gruppe erst nach Überführung in das Phenolacetat aus den beobachteten Verschiebungen nach Zusatz von Eu(fod)₃ ermittelt werden. Da sowohl das Signal für 2-H als auch das für 7-H relativ stark verschoben wird, muß dem Naturstoff die Konstitution **5** zukommen, denn die Alternative mit der OH-Gruppe in 2-Stellung scheidet eindeutig aus.

Die absolute Konfiguration von **5** ist nicht gesichert, da jedoch die Drehrichtung von **5** mit der von (–)-α-Curcumen⁴⁾ übereinstimmt, ist sie sehr wahrscheinlich. Biogenetisch steht **5** dem



5: R = H
6: R = Ac

¹⁾ Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 75. Mitteil.; 74. Mitteil.: A. Rustaiyan, B. Behjati und F. Bohlmann, Chem. Ber. 109, 3953 (1976), vorstehend.

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

³⁾ T. R. Govindachari, V. Viswanathan und H. Fuehrer, Ind. J. Chem. 10, 272 (1972); T. Kuokawa, K. Nakanishi, W. Wu, H. Hsu, M. Maryama und S. M. Kupchan, Tetrahedron Lett. 1970, 2863; A. McPhail und G. Sim, J. Chem. Soc. C 1972, 1313; S. M. Kupchan, Y. Aynehchi, J. Cassidy, A. McPhail, G. Sim, H. Schoes und A. Burlingame, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3674 (1966); K. Lee, C. Cowherd und M. Wolo, J. Pharm. Sci. 1975, 1572; K. Lee, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 476.

⁴⁾ V. K. Honwad und A. S. Rao, Tetrahedron 21, 2593 (1965).

¹H-NMR-Signale von **5** und **6** (CDCl₃, δ-Werte in ppm, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	5	6	+ Eu(fod) ₃ ^{a)} Δ	J (Hz)
2-H	d 6.78	d 7.02	0.72	$J_{2,4} = 1.5$
4-H	dd 6.89	dd 7.21	0.40	
5-H	d 7.13	d 7.25	0.17	$J_{4,5} = 8$
7-H	tq 3.01	tq 2.84	0.24	$J_{7,8} = J_{7,14} = 7$
8-H	dt 1.62	m 1.63	0.10	
9-H	dt 1.84	m 1.86	0.08	$J_{8,9} = J_{9,10} = 7$
10-H	tqq 5.12	tqq 5.07	0.06	$J_{10,12} = J_{10,13} = 1$
12-H	s(br) 1.68	s(br) 1.67	0.02	
13-H	s(br) 1.53	s(br) 1.53	0.03	
14-H	d 1.22	d 1.18	0.11	
15-H	s(br) 5.05	s(br) 5.09	1.37	
17-H	qq 5.73	qq 5.73	1.17	$J_{17,19} = J_{17,20} = 1$
19-H	d 2.18	d 2.18	0.38	
20-H	d 1.89	d 1.90	0.28	
OR	s(br) 4.94	s 2.31	0.63	

^{a)} Ca. 0.02 mol, bezogen auf **6**.

Bisabolon sehr nahe, aus dem es durch Dehydrierung und Oxidation entstanden sein dürfte. β-Bisabolon und α-Bisabolon wurden bereits aus der zur gleichen Tribus gehörenden Gattung *Vanillosmopsis* isoliert⁵⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für das 270-MHz-Gerät.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: In CCl₄, Beckman IR 9. — ¹H-NMR-Spektren: In CDCl₃, Bruker WH 270, TMS als innerer Standard, δ-Werte in ppm. — Massenspektren: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV). — Drehwerte: Perkin-Elmer-Polarimeter, in CHCl₃.

Die lufttrockenen zerkleinerten Wurzeln⁶⁾ extrahierte man mit Äther/Petroläther (1:2) und trennte den erhaltenen Extrakt zunächst grob durch Säulenchromatographie (SiO₂, Akt.-St. II). Dann trennte man die einzelnen Fraktionen weiter durch Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO₂GF 254). Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (30–60°C) (=Ä/PÄ)-Gemische. Mit PÄ eluierte man ca. 1 mg **1** und 1 mg **3** sowie ca. 20 mg eines noch nicht identifizierten Sesquiterpenkohlenwasserstoffs. Mit Ä/PÄ (1:10) erhielt man 20 mg **5**, das nach DC (Ä/PÄ, 1:4) rein erhalten wurde. Mit Ä/PÄ (1:1) erhielt man schließlich noch ca. 1 mg **4**.

1-Hydroxy-15-seneciolyoxy-α-curcumen (**5**): Farbloses Öl. — IR: OH 3603; C=CCO₂R 1720, 1650; Aromat 1615, 1585, 1420, 1340, 1070 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e = 316.2032 (9%) (ber. für C₂₀H₂₈O₃ 316.2038); — [CH₂]₂CH=C(CH₃)₂ 233 (29); — RCO₂H 216 (51); 216 — CH₃ 201 (6); RCO⁺ 83 (100).

20 mg **5** erwärmte man in 0.5 ml Acetanhydrid und 0.1 ml Pyridin 30 min auf 70°C. Nach DC des Reaktionsproduktes (Ä/PÄ, 1:10) erhielt man 20 mg **6**, farbloses Öl. — IR: PhOAc 1767, 1230; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e = 358.214 (5%) (ber. für C₂₂H₃₀O₄ 358.214).

⁵⁾ O. R. Gottlieb und M. T. Magelhaes, *Perfum. Essent. Oil Rec.* **49**, 711 (1958) [*C. A.* **53**, 10667 (1959)].

⁶⁾ Prof. T. J. Mabry, Dept. of Botany, University of Texas at Austin, danken wir für das Pflanzenmaterial.