

Über Inhaltsstoffe der Gattung *Flourensia*

Ferdinand Bohlmann* und Michael Grenz

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

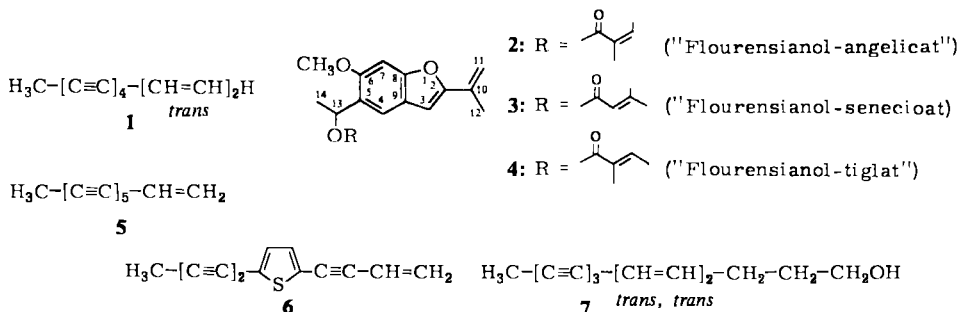
Eingegangen am 5. April 1976

Die Untersuchung von zwei Arten der Gattung *Flourensia* zeigt, daß hier neben bereits bekannten, für die Tribus charakteristischen Acetylenverbindungen vor allem 4-Hydroxyacetophenon-Derivate vorkommen. 14 Verbindungen (2–4, 8, 11, 13, 14, 18–23 und 25) sind bisher noch nicht isoliert worden. Ihre Konstitutionen werden durch spektroskopische Methoden geklärt.

On Constituents of the Genus *Flourensia*

The investigation of two species of the genus *Flourensia* yields, besides the already known characteristic acetylenic compounds of the tribe, mainly 4-hydroxyacetophenone derivatives. 14 compounds (2–4, 8, 11, 13, 14, 18–23, and 25) have not been isolated before. Their structures have been elucidated by spectroscopic methods.

Die Gattung *Flourensia* DC. wird botanisch in die Subtribus *Helianthinae* (Tribus *Heliantheae*, Fam. *Compositae*) eingeordnet¹⁾. Bisher hat man aus Vertretern dieser Gattung neben Flavonen und einem Triterpen einige Sesquiterpene²⁾ isoliert. Eine erneute Untersuchung von *F. resinosa* Blake zeigt, daß die Wurzeln das auch in der Gattung *Rudbeckia*, die zur gleichen Subtribus gerechnet wird, vorkommende Tetraindien **1** enthalten³⁾. Daneben isoliert man drei neue Benzofuranderivate, die sich offensichtlich von 4-Hydroxyacetophenon ableiten. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß die Verbindungen 2–4 vorliegen.



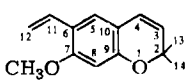
¹⁾ T. F. Stuessy, *Biology and Chemistry of the Compositae*, Symposium at Reading, 1975.

²⁾ D. Kingston, M. Rao, T. Spittler, R. Petterson und D. Cullen, *Phytochemistry* **14**, 2033 (1975); M. Rao, D. Kingston und T. Spittler, ebenda **9**, 227 (1970); L. Rodriguez-Hahn und J. Rodriguez, *Rev. Latinoamer. Quim.* **4**, 148 (1972).

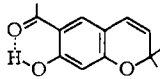
³⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und Ch. Zdero, *Naturally Occurring Acetylenes*, Academic Press, London und New York 1973.

Auch die Wurzeln von *F. cernua* DC. enthalten 1, daneben 5, 6 und 7, sowie wiederum mehrere Derivate des 4-Hydroxyacetophenons. Nach mehrfacher Dünnschichtchromatographie erhält man schließlich 18 Verbindungen, die z. T. bekannt waren.

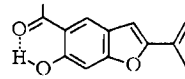
In der Reihenfolge der Polarität erhält man zunächst eine Verbindung mit der Summenformel $C_{14}H_{16}O_2$, der nach dem NMR-Spektrum die Konstitution 8 zukommen dürfte. Dann folgt 2, das Chromen 9⁴⁾ und Euparin (10)⁵⁾. Die nächste Substanz ist wiederum ein Keton mit der Summenformel $C_{18}H_{22}O_2$. Alle Daten sprechen für das Vorliegen von 11.



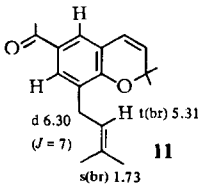
8



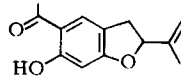
9



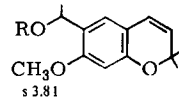
10



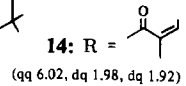
11



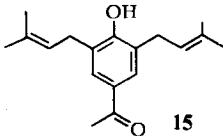
12



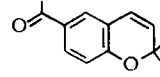
13: R = H



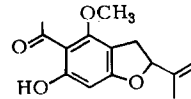
14: R =



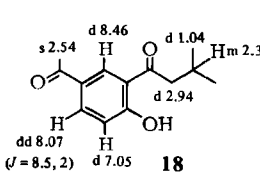
15



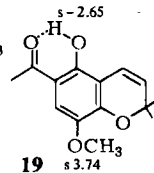
16



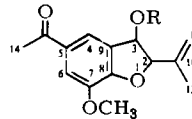
17



18

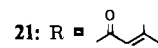


19

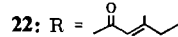


20: R = Ang

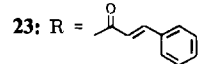
"Cernuanon-angelicat"



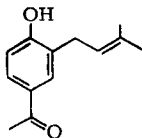
21: R =



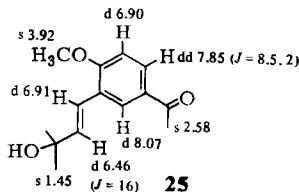
22: R =



23: R =



24



25

⁴⁾ F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. 103, 90 (1970).

⁵⁾ B. Kamthory und A. Robertson, J. Chem. Soc. 1939, 933.

Anschließend erhält man Dihydroeuparin (**12**)⁴⁾ und ein Carbinol, dem die Konstitution **13** zukommt. Auch der entsprechende Angelicaester (**14**) wird erstmals isoliert. Die folgenden Substanzen sind wiederum bekannt. Ein Keton (**15**) ist schon aus *Gerbera*-Arten isoliert worden⁶⁾, während das sich daran anschließende Keton **16** in *Helianthella*-Arten vorkommt⁴⁾. Daran anschließend erhält man zwei schwer trennbare Ketone. Während das eine Keton (**17**) bereits bekannt ist⁴⁾, kommt dem zweiten die Konstitution **18** zu. Das Methoxyderivat von **18** haben wir schon früher aus einer *Espeletia*-Art isoliert⁷⁾. Es folgt ein Keton, dem die Konstitution **19** zukommen dürfte. Die gleiche Verbindung haben wir aus *Eupatorium*-Arten isoliert⁸⁾. Die nächsten Verbindungen sind wieder sehr schwer trennbar, es handelt sich um das Keton **20**, den entsprechenden Seneciolyester **21** und den *trans*-3-Methyl-2-pentenylester **22**, die noch nicht isoliert worden sind, während das nächste Keton **24** schon bekannt ist⁴⁾. Daran anschließend erhält man noch ein Keton, dem aufgrund der NMR-Daten die Konstitution **25** zukommt.

Tab. 1. ¹H-NMR-Signale für **2–4**

	2	$\Delta^a)$	3	4
3-H	s 6.96	0.08	s 6.97	s 6.98
4-H	s 7.48	0.19	s 7.48	s 7.49
7-H	s 6.53	0.06	s 6.54	s 6.56
11-H	s(br) 5.68	0.01	s(br) 5.68	s(br) 5.68
11-H	s(br) 5.07	0.02	s(br) 5.08	s(br) 5.08
12-H	s(br) 2.07	0.02	s(br) 2.08	s(br) 2.09
13-H	q 6.33 ^{b)}	0.81	q 6.30 ^{b)}	q 6.33 ^{b)}
14-H	d 1.54 ^{b)}	0.19	d 1.51 ^{b)}	d 1.54 ^{b)}
OCH ₃	s 3.84	0.29	s 3.87	s 3.88
OCOR	qq 6.02 ^{c)}	0.17	qq 5.78 ^{d)}	qq 6.94 ^{c)}
	dq 1.98 ^{d)}	0.26	d 2.16 ^{d)}	dq 1.87 ^{d)}
	dq 1.94 ^{c)}	0.23	d 1.89 ^{e)}	dq 1.80 ^{c)}

^{a)} ≈ 0.1 mol Eu(fod)₃, bezogen auf **2**. — ^{b)} $J = 7$ Hz. — ^{c)} $J = 7, 1$. — ^{d)} $J = 1, 1$. — ^{e)} $J = 1$.

Tab. 2. ¹H-NMR-Signale für **8, 11, 13, 14** und **19**

	8	11	13	14	19
3-H	d 5.49 ^{a)}	d 5.66 ^{a)}	d 5.46 ^{a)}	d 5.46 ^{a)}	d 5.49 ^{a)}
4-H	d 6.29 ^{a)}	d 6.34 ^{a)}	d 6.27 ^{a)}	d 6.27 ^{a)}	d 6.69 ^{a)}
5-H	s 7.09	d 7.62 ^{b)}	s 6.94	s 6.96	—
7-H	—	d 7.47 ^{b)}	—	—	s 6.95
8-H	s 6.35	—	s 6.37	s 6.35	—
11-H	dd 6.93 ^{c)}	—	q 5.02 ^{d)}	q 6.22 ^{d)}	—
12-H	^c dd 5.58 ^{e)}	s 2.52	d 1.47 ^{d)}	d 1.49 ^{d)}	s 2.46
	^t dd 4.96 ^{f)}	—	—	—	—
13,14-H	s 1.43	s 1.45	s 1.42	s 1.42	s 1.46

^{a)} $J = 9.5$ Hz. — ^{b)} $J = 2$. — ^{c)} $J = 17, 10$. — ^{d)} $J = 6$. — ^{e)} $J = 10, 2$. — ^{f)} $J = 17, 2$.

⁶⁾ F. Bohlmann, Ch. Zdero und H. Franke, Chem. Ber. **106**, 382 (1973).

⁷⁾ F. Bohlmann und N. Rao, Chem. Ber. **106**, 3035 (1973).

⁸⁾ F. Bohlmann, J. Jakupovic und M. Lonitz, Chem. Ber. **110**, 301 (1977), nachstehend.

Tab. 3. ¹H-NMR-Signale von 20–23

	20	21	22 (CCl ₄)	23
2-H	d 5.13 ^{a)}	d 5.23 ^{a)}	d 5.13 ^{a)}	d 5.27 ^{a)}
3-H	d 6.38 ^{a)}	d 6.44 ^{a)}	d 6.38 ^{a)}	d 6.54 ^{a)}
4-H	d 7.59 ^{b)}	d 7.65 ^{b)}	d 7.59 ^{b)}	d 7.70 ^{b)}
6-H	d 7.50 ^{b)}	d 7.58 ^{b)}	d 7.50 ^{b)}	d 7.61 ^{b)}
11-H	s(br) 5.25	s(br) 5.24	s(br) 5.25	s(br) 5.30
11-H	s(br) 5.09	s(br) 5.11	s(br) 5.09	s(br) 5.15
12-H	s(br) 1.82	s(br) 1.83	s(br) 1.82	s(br) 1.88
14-H	s(br) 2.48	s 2.56	s 2.48	s 2.57
OCH ₃	s 3.95	s 3.96	s 3.95	s 3.95
RCO	qq 6.05 ^{a)}	qq 5.61 ^{c)}	qt 4.53 ^{c)}	d 6.37 ^{d)}
	dq 1.96 ^{a)}	d 2.17 ^{e)}	q 2.17 ^{f)}	d 7.69 ^{d)}
	dq 1.82 ^{c)}	d 1.89 ^{e)}	t 1.08 ^{f)}	m 7.50
			d 2.17 ^{e)}	m 7.33

^{a)} $J = 6$ Hz. – ^{b)} $J = 1.5$. – ^{c)} $J = 1, 1$. – ^{d)} $J = 16$. – ^{e)} $J = 1$. – ^{f)} $J = 7$. – ^{g)} $J = 7, 1$.

Die polaren Fraktionen liefern schließlich noch neben 7 ein Keton mit der Summenformel C₂₃H₂₂O₅. Die Massen- und NMR-Spektren lassen erkennen, daß es sich um einen Zimtsäureester handelt, dem die Konstitution 23 zukommen dürfte.

Das Vorherrschen derartiger 4-Hydroxyacetophenon-Derivate in der Gattung *Flourensia* steht im Einklang mit der botanischen Eingruppierung, da aus den ebenfalls in die erste Gruppe der Subtribus *Helianthinae* eingeordneten Gattungen *Helianthella*⁴⁾ und *Encelia*⁹⁾ analoge Substanzen isoliert wurden. Allerdings kommen derartige Substanzen auch in Gattungen der Tribus *Eupatorieae* vor⁵⁾.

¹H-NMR-Daten der neuen Naturstoffe

Die ¹H-NMR-Spektren der neu aufgefundenen Benzofuran- bzw. Chromen-Derivate sind sehr charakteristisch und durchweg 1. Ordnung interpretierbar, so daß keine Zuordnungsprobleme vorliegen, zumal fast immer deutlich unterschiedliche Elektronendichten klare Unterschiede in den Lagen der aromatischen Wasserstoffe ergeben. Nur in ein paar Fällen wurde zusätzlich mit Verschiebungsreagenzien die Konstitution gesichert. Die gefundenen Werte sind in Tab. 1–3 zusammengestellt (270 MHz, CDCl₃, TMS als innerer Standard, δ -Werte in ppm).

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

⁹⁾ L. H. Zalkow und M. Ghosal, *J. Org. Chem.* **34**, 1646 (1969).

Experimenteller Teil

IR-Spektren: In CCl_4 , Beckman IR 9. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: In CDCl_3 , Bruker WH 270 (δ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard). — Massenspektren: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV). — Drehwerte: In CHCl_3 , Perkin-Elmer-Polarimeter. — Die lufttrockenen Pflanzen wurden zerkleinert und mit Ether/Petrolether (1:2) bei Raumtemp. extrahiert. Die erhaltenen Extrakte trennte man zunächst durch Chromatographie an SiO_2 (Akt.-St. II) und anschließend durch Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO_2 GF 254). Als Laufmittel dienten Ether/Petrolether (Sdp. 30–60°C)-Gemische (= E/PE). Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren. Die gefundenen Substanzen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben.

Flourensia resinosa Blake¹⁰: Der Extrakt aus 170 g Wurzeln ergab ca. 0.3 mg 1, 20 mg 2 (E/PE 1:20), 20 mg 3 (E/PE 1:20) und 25 mg 4 (E/PE 1:20).

Flourensia cernua DC.¹¹: Der Extrakt aus 175 g Wurzeln ergab 2 mg 5, 0.5 mg 1, 1 mg 6, 20 mg 8 (E/PE 1:20), 50 mg 2, 5 mg 9, 20 mg 10, 10 mg 11 (E/PE 1:10), 15 mg 12, 10 mg 14 (E/PE 1:10), 10 mg 13 (E/PE 1:4), 80 mg 15, 8 mg 16, 12 mg 17, 4 mg 18 (E/PE 1:4), 10 mg 19 (E/PE 1:4), 30 mg 20, 10 mg 21 (E/PE 1:2), 3 mg 22 (E/PE 1:2), 25 mg 24, 5 mg 25, 2 mg 7 und 30 mg 23 (E/PE 1:1).

Flourensianol-angelicat (2): Farbloses Öl. — IR: C = CCO_2R 1720, 1650; Aromat 1630, 1475, 1460, 1435, 1300, 1195, 1130, 1060, 890 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ m/e = 314.152$ (23%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 314.152); — RCO_2H 214 (100); RCO^+ 83 (17).

Flourensianol-senecioat (3): Farbloses Öl. — IR: C = CCO_2R 1720, 1660; Aromat 1630, 1475, 1435, 1305, 1195, 1060, 890 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ m/e = 314.152$ (24%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 314.152); — RCO_2H 214 (100).

$$[\alpha]_{24}^{24} = \frac{589}{-35.4} \quad \frac{578}{-36.5} \quad \frac{546}{-41.5} \quad \frac{436}{-68.7} \quad \frac{365 \text{ nm}}{-88.9^\circ} \quad (c = 1.56)$$

Flourensianol-tiglat (4): Farbloses Öl. — IR: C = CCO_2R 1720, 1660; Aromat 1630, 1480, 1440, 1308, 1205, 1135, 1065, 895 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ m/e = 314.151$ (22%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 314.152); — RCO_2H 214 (100).

7-Methoxy-2,2-dimethyl-6-vinyl-2H-chromen (8): Farbloses Öl. — UV (Ether): $\lambda_{\text{max}} = 306, 288, 239, 232 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3040, 3510, 14600, 14800$). — IR: Aromat 1620, 1610, 1490, 1355, 1315, 1265, 1190, 1155, 1120, 1020; $\text{CH}=\text{CH}_2$ 895 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ m/e = 216.116$ (27%) (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 216.115); — CH_3 201 (100).

6-Acetyl-2,2-dimethyl-8-(3-methyl-2-butenyl)-2H-chromen (11): Farbloses Öl. — IR: CO 1680; C=C 1645; Aromat 1600, 1470, 1435, 1355, 1310, 1190, 1170, 1120, 975 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ m/e = 270.162$ (17%) (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ 270.162); — CH_3 255 (100).

6-(1-Hydroxyethyl)-7-methoxy-2,2-dimethyl-2H-chromen (13): Farbloses Öl. — UV (Ether): $\lambda_{\text{max}} = 318, 307, 285, 275, 221 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3290, 3800, 3360, 3360, 18570$). — IR: OH 3620; Aromat 1620, 1580, 1495, 1465, 1360, 1310, 1280, 1195, 1125, 1080 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ m/e = 234.126$ (6%) (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 234.126); — CH_3 219 (32); — H_2O 216 (31); 216 — CH_3 201 (100).

6-[1-(Angelyloxy)ethyl]-7-methoxy-2,2-dimethyl-2H-chromen (14): Farbloses Öl. — IR: C = CCO_2R 1720, 1645; C=C 1620; Aromat 1580, 1495, 1455, 1285, 1195 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ m/e = 316.169$ (22%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 316.167); — CH_3 301 (100); — RCO^+ 233 (57).

¹⁰ Wir danken Herrn Prof. Dr. T. J. Mabry, Dept. of Botany, Univ. of Texas at Austin, für das Pflanzenmaterial (Herbar Nr. 1762).

¹¹ Wir danken Herrn Prof. Dr. B. L. Turner, Dept. of Botany, Univ. of Texas at Austin, für das Pflanzenmaterial (Herbar Nr. 75–09).

4-Hydroxy-3-isovalerylacetophenon (18): Farbloses Öl. – IR: CO 1680, 1645 (brückengebunden) cm^{-1} . – MS: $\text{M}^+ m/e = 220.110$ (30%) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 220.110); – $\cdot\text{CH}_3$ 205 (28); – C_4H_9 163 (100).

6-Acetyl-8-methoxy-2,2-dimethyl-2H-chromen-5-ol (19): Farblose Kristalle, Schmp. 88 °C (E/PE). – IR: OH (brückengebunden) 3500–2700; CO 1640; Aromat 1620, 1475, 1385, 1375, 1325, 1165, 1130, 1095, 1070 cm^{-1} . – MS: $\text{M}^+ m/e = 248.104$ (27%) (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ 248.105); – $\cdot\text{CH}_3$ 233 (100).

Cernuanon-angelicat (20): Farbloses Öl. – IR: C=CCO₂R 1720, 1650; C=O 1680; Aromat 1600, 1500, 1430, 1360, 1330, 1310, 1180 cm^{-1} . – MS: $\text{M}^+ m/e = 330.146$ (16%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 330.147); – RCO₂H 230 (55); RCO⁺ 83 (100).

Cernuanon-senecioat (21): Farbloses Öl. – IR: C=CCO₂R 1715, 1650; C=O 1675; Aromat 1595, 1495, 1425, 1355, 1310, 1180 cm^{-1} . – MS: $\text{M}^+ m/e = 330.146$ (23%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 330.147); – RCO₂H 230 (42); RCO⁺ 83 (100).

Cernuanon-(trans-3-methyl-2-pentenoat) (22): Farbloses, nicht frei von **19** erhaltenes Öl. – IR: C=CCO₂R 1720, 1650; CO 1680 cm^{-1} . – MS: $\text{M}^+ m/e = 344.163$ (26%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$ 344.162).

Cernuanon-cinnamat (23): Farbloses Öl. – IR: C=CCO₂R 1715, 1640; C=O 1680; Aromat 1600, 1500, 1465, 1450, 1430, 1360, 1180 cm^{-1} . – MS: $\text{M}^+ m/e = 378.146$ (11%) (ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 378.147); – RCO₂H 230 (52); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

3-(3-Hydroxy-3-methyl-1-butenyl)-4-methoxyacetophenon (25): Farbloses Öl. – IR: OH 3610; C=O 1680; Aromat 1595, 1495, 1465, 1360, 1315, 1180 cm^{-1} . – MS: $\text{M}^+ m/e = 234.128$ (36%) (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 234.126); – $\cdot\text{CH}_3$ 219 (85); 219 – CO 191 (100).

[145/76]