

Notizen

Notiz über ein neues Germacranolid aus *Chromolaena glaberrima* (DC) K. et R.¹⁾

Ferdinand Bohlmann* und Lothar Fiedler

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

Eingegangen am 23. März 1977

Die Gattung *Chromolaena* gehört zu der Gruppe von Gattungen, die früher in die große Gattung *Eupatorium* eingeordnet wurde. Die wenigen bisher untersuchten Arten haben lediglich Flavone^{2,3)}, einige Triterpene³⁾ und Sesquiterpene verschiedener Konstitution⁴⁾ ergeben, so daß kein klares Bild über evtl. charakteristische Inhaltsstoffe dieser Gattung vorliegt.

Die Wurzeln der in Guatemala heimischen *Chr. glaberrima* (DC) K. et R. ergeben α -Selenin (**1**), während die oberirdischen Teile neben Germacren D (**2**) und Squalen als Hauptinhaltsstoff eine Verbindung mit Summenformel $C_{22}H_{28}O_7$ enthalten. Das bei Raumtemperatur nicht sehr gut aufgelöste ¹H-NMR-Spektrum ist bei 72°C in Deuteriobenzol gut interpretierbar, insbesondere, wenn man auch das Spektrum unter Zusatz von $Eu(fod)_3$ mit heranzieht und systematische Entkoppelungsexperimente durchführt. Schon das IR-Spektrum läßt erkennen, daß ein Acetat vorliegt, während aus dem NMR-Spektrum die Anwesenheit einer Methylenlacton- und einer γ -Hydroxytiglinsäureester-Gruppierung folgt. Eine eingehende Analyse führt zu dem Schluß, daß die Gruppierung A vorhanden ist. Danach handelt es sich um ein Germacranolid. Die für $J_{5,6}$ und $J_{6,7}$ beobachteten Kopplungen (11 bzw. 2 Hz) sind typisch für 4,5-*cis*-Germacranolide⁵⁾. Offen ist jedoch zunächst die Stereochemie und die relative Stellung der Esterreste an C-3 und -8. Ein 3,8-disubstituiertes *cis*-Germacranolid ist Eupaformin, dessen Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse geklärt ist⁶⁾. Beim neuen Naturstoff ist jedoch für beide Reste eine β -Stellung anzunehmen, da nur kleine Kopplungen ($J \approx 3.5$ Hz) mit 2- bzw. 9-H zu beobachten sind. Bei 3 α -Stellung sollte eine große Kopplung zwischen 2 α - und 3 β -H auftreten. Alle Versuche, den Diester partiell zu verseifen, sind gescheitert. Die relative Stellung der Esterreste wird jedoch durch folgende Beobachtungen wahrscheinlich gemacht. Mit Acetanhydrid erhält man ein Diacetat, bei dessen NMR-Spektrum die Signale für 6- und 8-H geringfügig zu höheren Feldern verschoben werden, während das Signal für das 3-H unverändert bei $\delta = 5.13$ liegt. Daher ist es wahrscheinlich, daß die O-Acetat-Gruppe an C-3 steht. Bei der Boranat-Reduktion wird die semicyclische Doppelbindung nur von der α -Seite angegriffen, wie aus der Kopplung $J_{11,13}$ im erhaltenen **5** zu entnehmen ist. Gleichzeitig wird das Signal für das 8-H um ca. 0.1 ppm zu höheren Feldern verschoben.

¹⁾ Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 111. Mittel.; 110. Mittel.: F. Bohlmann und C. Zdero, *Phytochemistry* (im Druck).

²⁾ G. Ferraro und J. Cussio, *Phytochemistry* **12**, 1825 (1973).

³⁾ S. Talapatra, D. Bhar und B. Talapatra, *Phytochemistry* **13**, 284 (1974).

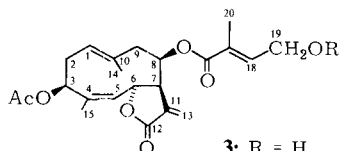
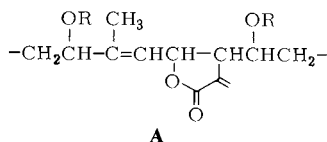
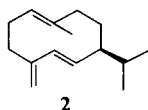
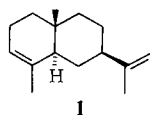
⁴⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, *Chem. Ber.* **110**, 487 (1977); dort weitere Literatur.

⁵⁾ W. Vichnewski, S. S. Sarti, B. Gilbert und W. Herz, *Phytochemistry* **15**, 1775 (1976); I. N. C. Lopes,

D. Dos Santos Filho und W. Herz, ebenda **15**, 1775 (1976).

⁶⁾ A. T. McPhail und K. D. Onan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 578.

Diese Ergebnisse führen zu der Konstitution **3**. Wir möchten das Lacton Chromolaenid nennen.



4: R = Ac

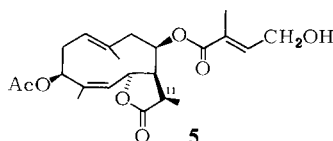


Tabelle: ¹H-NMR-Daten von **3–5** (δ-Werte, TMS als innerer Standard)

	3 (C ₆ D ₆ , 72°C)	+ Eu(fod) ₃	4 (C ₆ D ₆ , 72°C)	5 (C ₆ D ₆ , 25°C)
1-H	m 4.85	0.08	m 4.83	dd 4.72
2-H	ddd 2.44	0.15	ddd 2.43	ddd 2.43
2'-H	ddd 1.88	0.07	ddd 1.87	ddd 1.83
3-H	dd 5.13	0.21	dd 5.13	dd 5.09
5-H	dq 4.88	0.14	dq 4.86	dq 4.95
6-H	dd 5.93	0.30	dd 5.88	dd 5.79
7-H	s(br) 2.39	0.15	s(br) 2.34	d(br) 1.51
8-H	t(br) 5.17	0.20	t(br) 5.13	t(br) 5.08
9-H	dd 2.67	0.13	dd 2.65	dd 2.70
9'-H	dd 2.04	0.10	dd 2.00	dd 1.81
11-H	—	—	—	dq 2.27
13-H	d 6.26	0.25	d 6.25	} d 1.03
13'-H	d 5.25	0.14	d 5.20	
14-H	s(br) 1.67	0.12	s(br) 1.64	s(br) 1.69
15-H	d 1.56	0.08	d 1.52	d 1.60
18-H	tq 6.92	0.68	tq 6.85	tq 7.03
19-H	s(br) 3.90	0.57	} dd 4.46 dd 4.37	d 3.98
20-H	dt 1.69	0.18		dt 1.68
OAc	s 1.98	0.28	s 1.95	s 2.02
			s 1.64	

J (Hz): 1,2 = 9; 2,2' = 14; 2,3 = 3.5; 5,6 = 11; 5,15 = 1; 6,7 = 2; 7,8 < 1; 7,13 = 2; 8,9 = 3.5; 9,9' = 14; 18,19 = 6.5; 18,20 = 1; 19,19' = 14. **5**: 7,11 = 9.5; 11,13 = 7.5.

Leider ist die chemotaxonomische Situation der Gattung *Chromolaena* nach wie vor unklar; die Isolierung von **3** zeigt lediglich die Verwandtschaft zu anderen Gattungen der *Eupatorium*-Gruppe an. Zweifellos sind noch sehr viel mehr Arten zu untersuchen.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. R. King, Smithsonian Institution, Washington, für das Pflanzenmaterial.

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9, CCl_4 . – $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270, δ -Werte, TMS als innerer Standard. – MS: Varian MAT 711 und Datenverarbeitung, Direkteinlaß, 70 eV. – Optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 .

Die lufttrockenen Pflanzenteile (aus Guatemala, Dr. R. King, Herbar Nr. 7133) extrahierte man mit Ether/Petrolether (1:2) bei Raumtemp. und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (SiO_2 , Akt.-St. II) und anschließend weiter durch DC (SiO_2 , GF 254). Als Laufmittel dienten Ether/Petrolether (30–60°C) (=E/PE)-Gemische. 200 g Wurzeln ergaben 14 mg **1** und 500 g oberirdische Teile 140 mg **2**, 7 mg Squalen sowie 430 mg **3** (E/PE 3:1).

Chromolaenid (**3**): Farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 138°C. – IR: OH 3610; Methylenlacton 1750, 1660; OAc 1720, 1255 cm^{-1} . – MS: M^+ m/e = 404.183 (1%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_7$ 404.184); – $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2^-$ 289 (11); – $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ 288 (2); 288 – AcOH 228 (39); $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}^+$ 99 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-146} \quad \frac{578}{-153} \quad \frac{546}{-175} \quad \frac{431}{-315} \quad \frac{365 \text{ nm}}{-534^\circ} \quad (c = 0.75)$$

100 mg **3** erwärmte man mit 3 ml Acetanhydrid 2 h auf 70°C. Nach Abdampfen des Anhydrids kristallisierte man aus Ether/Methanol, Schmp. 127°C (Ausb. 96%). – IR: Methylenlacton 1770, 1660; OAc 1750, 1720, 1230 cm^{-1} .

55 mg **3** in 2 ml Methanol erhitze man 2 h mit 20 mg NaBH_4 . Nach Zugabe von verd. Schwefelsäure nahm man in Ether auf, reinigte durch DC (E/PE 3:1) und erhielt 29 mg **5**, zähes, farbloses Öl. – MS: M^+ m/e = 406.199 (7%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7$ 406.199); – $^-\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 291 (11); – $\text{HOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 290 (4); 290 – AcOH 230 (31); $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}^+$ 99 (100).

[96/77]