

SHORT REPORTS

INHALTSSTOFFE EINIGER GATTUNGEN DER TRIBUS HELENIEAE UND SENECCIONEAE*

FERDINAND BOHLMANN, CHRISTA ZDERO und MICHAEL GRENZ

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

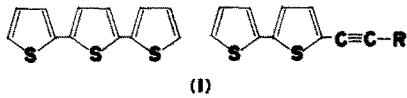
(Eingegangen 30 Januar 1976)

Key Word Index—*Haploesthes; Dyssodia; Hymenopappus; Picradeniopsis; Schistocarpha; Compositae; new acetylenes and a new thymol derivative.*

Pflanzen und Herkunft. *Haploesthes greggii* var. *texana* (Coul.) I. M. Johnston, *Dyssodia papposa* (Vent.) Hitchc., *D. acerosa* DC., *Hymenopappus scabiosaeus* var. *corymbosus* und *Picradeniopsis woodhousei* Gray; B. L. Turner and T. J. Mabry, Botany Dept. Univ. of Texas at Austin, Herbarbelege ebenda; *Schistocarpha bicolor* Less., bei Orizaba, Mexiko gesammelt, Herbarbelege FB 75-22 und 26, TU Berlin, bestimmt durch F. Ramos, Herbarium Bot. Inst. Univ. of Mexico City.

Ergebnisse. Im Zusammenhang mit der Frage nach der Neugruppierung der Gattungen der Tribus Helenieae und Senecioneae werden mehrere problematische Vertreter untersucht, um von der chemischen Seite Anhaltspunkte über verwandtschaftliche Beziehungen zu bekommen.

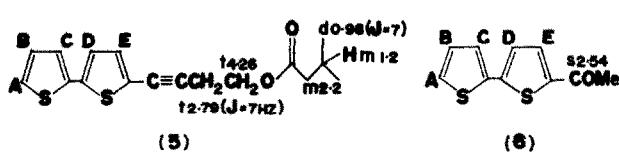
Haploesthes greggii var. *texana* (Wurzeln) (bisher Senecioneae) enthält die bereits bekannten Thiophenacetylene (1-4) [1] sowie die neuen Verbindungen (5) und (6):



(2) R = CH=CH₂

(3) R = CH₂CH₂OH

(4) R = CH₂CH₂OAc



¹H-NMR-Signale von (5) und (6) (CDCl₃, 270 MHz, δ-Werte)

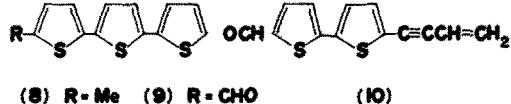
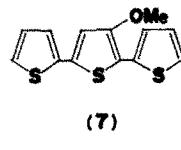
	H _A	H _B	H _C	H _D	H _E
(5)	dd	7.22	dd	7.00	dd
(6)	m	7.31	dd	7.05	m

J_{A,B} = 5 Hz; J_{A,C} = 1; J_{B,C} = J_{D,E} = 3.5.

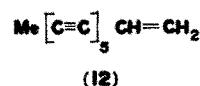
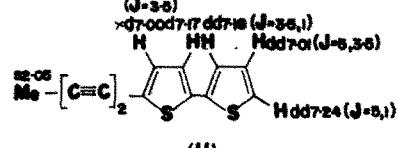
* Mitt. 241. in Serie "Polyacetylenverbindungen", Mitt. 240. s. F. Bohlmann und H. Czernow (1976) *Chem. Ber.* (im Druck).

(6) ist bereits synthetisch dargestellt worden [2]. Die Inhaltsstoffe ähneln denen von *Eclipta*-Arten [1], aber auch denen von *Tagetes*- und *Dyssodia*-Arten [3]. Die von B. Nordenstam [4] vorgeschlagene Eingruppierung von *Haploesthes* in die Tribus *Heliantheae* wird also durch die Inhaltsstoffe gestützt.

Dyssodia papposa (Wurzeln) (bisher Helenieae) enthält (1) und (4), sowie das schon aus *D. anthemifolia* Benth. [3] isolierte Methoxyterthienyl (7). *D. acerosa* (Wurzeln) enthält dagegen (1), (3), (4), (8)-(10) und eine neue Acetylenverbindung, deren spektroskopische Daten nur mit (11) vereinbar sind:



(10)

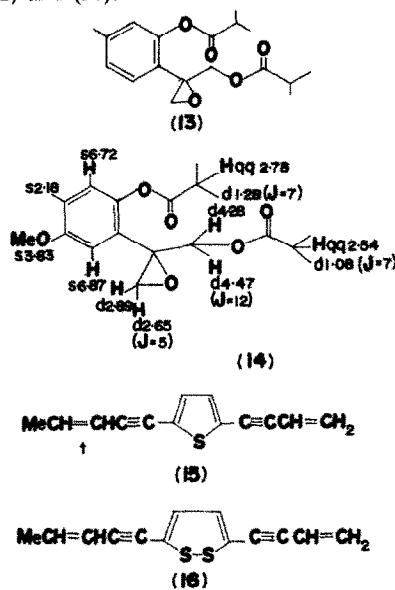


Diese Ergebnisse bestätigen erneut die enge Verwandtschaft von *Dyssodia* mit *Tagetes*.

Hymenopappus scabiosaeus var. *corymbosus* (bisher Helenieae) (Wurzeln) enthält nur geringe Mengen des weitverbreiteten Pentainens (12) [1] sowie das Thymolderivat (13), das schon aus *Helenium*-Arten isoliert wurde [5].

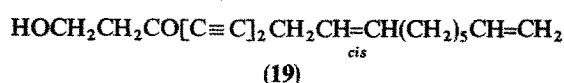
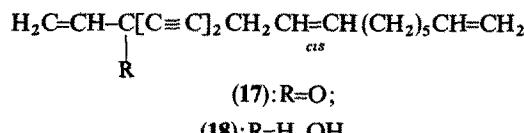
Picradeniopsis woodhousei (bisher Helenieae) (Wurzeln) enthält ebenfalls ein Thymolderivat, dessen spektroskopische Daten nur mit der Struktur (14) vereinbar sind.

Ausserdem isoliert man die bereits bekannten Verbindungen (15) und (16):



Die Inhaltsstoffe von *Hymenopappus* und *Picradeniopsis* wären vereinbar mit einer Eingruppierung in die Tribus Heliantheae zusammen mit *Helemium* und *Gaillardia*.

Schistocarpha bicolor (bisher Senecioneae) (Wurzeln) enthält (17) und (18) und die oberirdischen Teile (17) und (19). Diese Verbindungen sind charakteristisch für einige Vertreter der Tribus Heliantheae [1], so dass die von T. F. Stuessy vorgeschlagene Eingruppierung gestützt wäre [6].



EXPERIMENTELLES

UV. in Et_2O , Beckman DK 1; in CCl_4 , Beckman IR 9; NMR. in CCl_4 bzw. CDCl_3 Varian XL 100 bzw. Bruker WH

270, δ -Werte, TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, 70 eV, Direkteinlass. Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Et_2O Petroläther (=PÄ) 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte durch Säulenchromatographie (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch PLC (Si gel GF 254). Als Laufmittel dienten Et_2O -PÄ-Gemische. Die isolierten Substanzen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren.

Haploesthes greggii var. texana (Coul.) I. M. Johnst. 200 g Wurzeln ergaben 10 mg (2), 15 mg (1), 5 mg (5) (Et_2O -PÄ 1:10), 3 mg (4), 15 mg (6) (Et_2O -PÄ 1:3) und 8 mg (3). *Dyssodia papposa* (Vent.) Hitchc. 8 g Wurzeln lieferten 1 mg (1), 0.5 mg (7) und 0.5 mg (4). *Dyssodia acerosa* DC. 45 g Wurzeln ergaben 20 mg (8), 20 mg (1), 10 mg (11) (Et_2O -PÄ 1:20), 20 mg (4), 2 mg (10), 3 mg (9) und 20 mg (3). *Hymenopappus scabiosaeus* var. *corymbosus*. 38 g Wurzeln ergaben 0.3 mg (12) und 25 mg (13). *Picradeniopsis woodhousei* Gray. 20 g Wurzeln ergaben 0.5 mg (15), 1 mg (16) und 10 mg (14) (Et_2O -PÄ 1:10). *Schistocarpha bicolor* Less. 350 g Wurzeln lieferten 6 mg (17) und 5 mg (18); 700 g oberirdische Teile ergaben 40 mg (17) und 6 mg (19).

5-(4-*Isovaleryloxy*-but-1-inyl)-2,2'-bithienyl (5). Farbloses Öl, IR. CO_2R 1740; Thiophen 845 cm^{-1} ; UV. $\lambda_{\text{max}} = 333 \text{ nm}$ ($\epsilon = 20500$), MS: M^+ *m/e* 318.074 (4%); (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 318.075)- RCO_2H 216 (100); RCO^+ 85 (62). 5-Acetyl-2,2'-bithienyl (6). Gelblich gefärbte Kristalle, Schmp. 113°C. UV. $\lambda_{\text{max}} = 343 \text{ nm}$ ($\epsilon = 22400$); IR. $\text{C}=\text{O}$ 1650; Thiophen 1508, 840 cm^{-1} , MS: M^+ 208.001 (82%) (ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OS}_2$ 208.002); -Me 193(100); 193 -CO 165(17). $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OS}_2$ (208.2) Ber. C 57.66 H 3.87. Gef. C 57.19 H 3.62. 5-Penta-1,3-diinyl-2,2'-bithienyl (11). Farbloses Öl, UV. $\lambda_{\text{max}} = 348 \text{ nm}$ ($\epsilon = 26200$), IR. $\text{C}\equiv\text{C}$ 2250, 2155; Thiophen 850 cm^{-1} , MS: M^+ *m/e* 228.007 (100%) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{S}_2$ 228.007); -H 227 (42); -SH 195 (13). 7-*Isobutyloxy*-4-methoxy-8,9-epoxythymolisobutyrat (14). Farbloses Öl, IR. Ph. OCOR 1760; COOR 1725 cm^{-1} , MS. M^+ *m/e* 350.173 (1%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6$ 350.173); -O=C=C(Me)₂ 280(2); 280 - RCO_2H 192(100); RCO^+ 71 (95).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. B. Turner und Prof. Dr. T. Mabry, Austin, für das Pflanzenmaterial.

LITERATUR

- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*, Academic Press, New York.
- Gronowitz, S. und Ekman, R. (1961) *Ark. Kemi* 17, 90.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* (im Druck).
- Nordenstam, B. *Symposium at Reading* (1975).
- Bohlmann, F., Niedballa U. und Schulz, J. (1969) *Chem. Ber.* 102, 864.
- Stuessy, T. F. *Symposium at Reading* (1975).

NEUE TERPEN-INHALTSSTOFFE AUS *VERBESINA*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

(Eingegangen 27 February 1976)

Key Word Index—*Verbesina*; Compositae; borneol caffeyl ester; diterpenes.

Pflanzen und Herkunft. *Verbesina angustifolia* (Benth.) Blake, *V. greenmannii* Urb. und *V. oncophora* Rob. et Seat.