

ÜBER INHALTSSTOFFE DER TRIBUS MUTISIEAE*

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, W. Germany

(Eingegangen 2 August 1976)

Key Word Index—*Jungia malvaefolia*; *J. spectabilis*; *Perezia multiflora*; *Onoseris hyssipifolia*; Compositae; new sesquiterpenes; new coumarins; chemotaxonomy.

Abstract—An investigation of nine representative species of the tribe Mutisieae yielded some new results of chemotaxonomic interest. Some new sesquiterpenes and coumarins have been characterised by spectroscopic methods. 5-Methylcoumarins appear to be characteristic of the tribe.

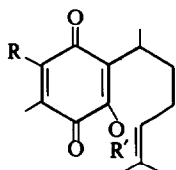
EINLEITUNG

Die Tribus Mutisieae ist bisher chemisch wenig untersucht worden. Neben dem Vorkommen von kleinen Mengen an Polyinen (1 und 2) [1] aus mehreren Arten wird über die Isolierung von Perezon und einigen von ihm abgeleiteten Derivaten aus der Gattung *Perezia* sowie aus einem Vertreter der Gattung *Trixis* berichtet [2]. Wir haben vor einiger Zeit gezeigt, daß für die Gattung *Gerbera* bestimmte *p*-Hydroxyacetophenon-Derivate charakteristisch sind [3]. Daneben haben wir in zwei Arten auch 5-Methylcoumarine isoliert [4]. Eine *Dicoma*-Art ergab zwei Polyine sowie eine Allensäure [5] und eine *Moquinia*-Art zwei Sesquiterpenlactone [6].

Um die noch relativ unklare chemotaxonomische Situation zu klären, haben wir weitere Vertreter dieser Tribus untersucht.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

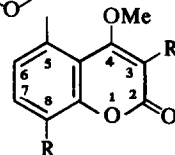
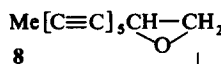
Die Tribus Mutisieae wird in vier Subtribus aufgeteilt [7]. Aus der Subtribus Nassauviinae sind einige *Perezia*-Arten und eine *Trixis*-Art untersucht worden [2], die Perezon (3) und Derivate (4–7) davon enthalten.



- 3: R = R' = H
4: R = OH, R' = H
5: R = OH, R' = Me
6: R = OMe, R' = H
7: R = OMe, R' = Me

Die Wurzeln von *Moscharia pinnatifida* enthalten ebenso wie die von *Trixis eryngioides* 1 [1]. Aus den Wurzeln von *Proustia pyrifolia* isoliert man neben 1 auch das Epoxid 8.

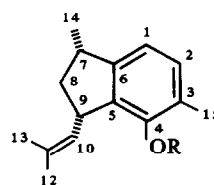
Die Wurzeln von *Perezia multiflora* enthalten keine Perezon-Derivate, dafür jedoch vier neue 5-Methylcoumarine, deren Strukturen sich aus den spektroskopischen Daten ergeben (9–12), 5-Methylcoumarine kommen auch in *Gerbera*-Arten (Subtribus *Mutisiinae*) vor [4]. 9 möchten wir Perezflorin nennen.



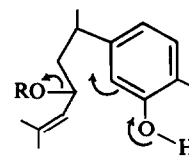
- 9: R = R' = H
10: R = H, R' = OMe
11: R = OMe, R' = H
12: R = R' = OMe

Die oberirdischen Teile von *Jungia malvaefolia* enthalten ein Sesquiterpen der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$, das nach dem IR-Spektrum eine OH-Gruppe besitzt. Die Acetylierung zeigt, daß ein Phenol vorliegt (PhOAc 1775 cm^{-1}).

Die ^1H -NMR-Spektren des Phenols bzw. des Acetats sind nur vereinbar mit den Konstitutionen 13 und 14. Wir möchten 13 Jungianol nennen:



- 13: R = H 14: R = Ac



15

Die Zuordnungen wurden durch Entkopplungen gesichert. Bemerkenswert sind die unterschiedlichen Kopplungen bei 13 und 14 für die Protonen an C-7 bis 9. Offensichtlich wird die Konformation durch die Acetylierung verändert.

13 ist ein bisher nicht beobachteter Sesquiterpen-Typ, der sich jedoch zweifellos biogenetisch von Bisabolon ableitet, wobei als Vorstufe evtl. 15 in Betracht zu ziehen ist, das im Sinne der Pfeile in 13 übergehen könnte. Die Wurzeln enthalten wiederum das Polyin 1.

* 88. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate'. 87. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977), *Phytochemistry* 16, 136.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten für 9–12 (δ-Werte, 270 MHz, TMS als innerer Standard)

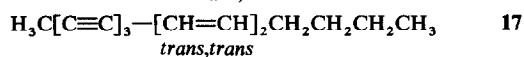
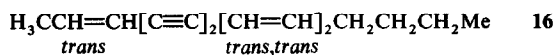
	9 (CDCl ₃)	10 (CDCl ₃)	11 (CDCl ₃)	(C ₆ D ₆)	12 (CDCl ₃)
3-H	s 5,69	—	s 5,69	s 5,25	—
6-H	d(br) 7,05	d(br) 7,04	} s 6,96	dq 6,59	dq 6,95
7-H	dd 7,39	dd 7,32		d 6,44	d 6,88
8-H	d(br) 7,19	d(br) 7,16	—	—	—
5Me	s(br) 2,69	s(br) 2,67	s(br) 2,60	s(br) 2,36	s(br) 2,57
4-OMe	s 3,97	s 3,91	s 3,92	s 2,79	s 3,91
3-OMe	—	s 4,24	—	—	s 4,22
8-OMe	—	—	s 3,96	s 3,34	s 3,91

J (Hz): 6,7 = 7,8 = 8; 6,5-Me = 1.

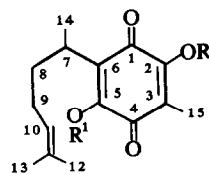
Tabelle 2. ¹H-NMR-Daten für 13 und 14 (CDCl₃, δ-Werte, 270 MHz, TMS als innerer Standard)

	13	J (Hz)	14	J (Hz)
1-H	d 6,68	1, 2 = 8	d 6,97	1, 2 = 8
2-H	d 6,97		d 7,06	
7-H	ddq 3,25	7, 8 = 7, 14 = 7	ddq 3,30	7, 8 =
8-H	m 1,98	7, 8 = 3	m 1,92	7, 14 = 7
9-H	ddd 4,18	8, 9 = 7,5	ddd 4,04	8, 9 = 8
10-H	dqq 5,31	9, 10 = 10	dqq 5,10	8', 9 = 6
12-H	d 1,80	10, 12 =	d 1,71	9, 10 = 10
13-H	d 1,87	10, 13 = 1	d 1,75	10, 12 =
14-H	d 1,20		d 1,24	10, 13' = 1
15-H	s 2,19		s 2,12	
OR	s 5,59		s 2,20	

Die Wurzeln von *Jungia spectabilis* enthalten dagegen drei Polyinkohlenwasserstoffe, denen die Strukturen 16–18 zukommen müssen. Während 18 bereits aus einer *Pittosporum*-Art isoliert wurde [8], sind 16 und 17 neue Verbindungen. Bemerkenswert ist das Fehlen der sonst bei Compositen übliche endständige Vinylgruppe [1]. 16–18 sind die ersten derartigen Acetylenverbindungen aus Compositen, während bei Umbelliferen die Vinylendgruppe stets hydriert wird.



Weiterhin isoliert man aus den Wurzeln wiederum Perezon (3) sowie zwei weitere Chinone mit der Summenformel C₂₀H₂₈O₅, die jedoch nicht trennbar waren. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß es sich um die isomeren Isovaleriansäureester 19 und 20 handelt:

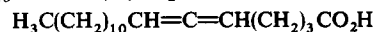


19: R = H, R' = COCH₂CH(Me)₂
 20: R = COCH₂CH(Me)₂, R' = H
 21: R = R' = COCH₂CH₂(Me)₂

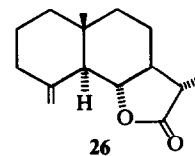
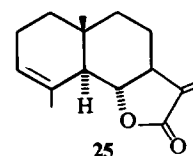
Entsprechend erhält man nach Veresterung mit Isovalerylchlorid nur den Diester 21.

Vertreter der Subtribus Barnadesiinae sind bisher noch nicht untersucht worden. Lediglich die Wurzeln von *Schlechtendahlia luzulaefolia* enthalten 1 [1]. *Barnadesia arborea* und *Chuquiraga jussieu* ergaben keine definierten Inhaltsstoffe, so daß die chemotaxonomischen Beziehungen hier noch ganz unklar sind.

Aus der Subtribus Gochnatiinae sind bereits *Dicoma zeyheri* [5] und *Moquinia velutina* [6] untersucht worden. Während erstere zwei Entriinene (22 und 23) H₃CCH=CH[C≡C]₃CH=CH(Cl)CH₂OR



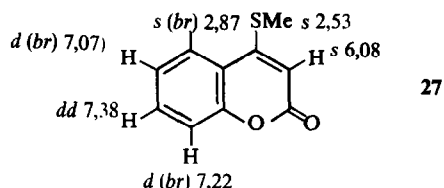
22: R = H 23: R = Ac 24

Tabelle 3. ¹H-NMR-Daten für 19–21 (δ-Werte, 270 MHz, CDCl₃, TMS als innerer Standard)

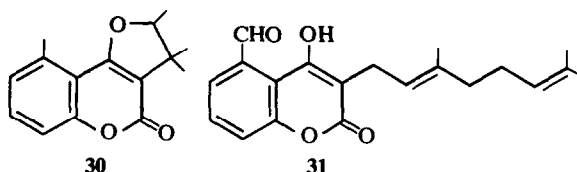
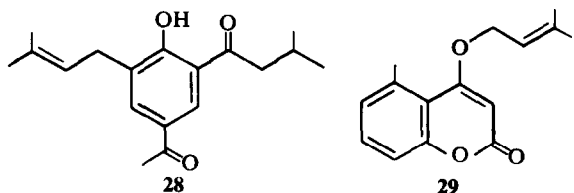
	19/20	J (Hz)	21	J (Hz)
7-H	tq 3,06 + 2,97	8, 9 =	tq 2,98	7, 8 =
8-H	m 1,65	7, 14 = 7	m 1,65	7, 14 = 7
9-H	dt 1,92	8, 9 = 7	dt 1,91	8, 9 = 9, 10 = 7
10-H	t(br) 5,07 + 5,02	9, 10 = 6,5	tqq 5,02	
12-H	s(br) 1,54		s(br) 1,54	
13-H	s(br) 1,65		s(br) 1,64	
14-H	d 1,21		d 1,19	
15-H	s 1,95 + 1,94		s 1,94	
OCOR	d 1,09 (6H)		d 1,08 (12H)	
	dd 2,50 (2H)		dd 2,49 (4H)	
	m 2,24 (1H)		qqt 2,24 (2H)	

und eine Allensäure (24) enthält, wurden aus der zweiten zwei Lactone (25 und 26) isoliert.

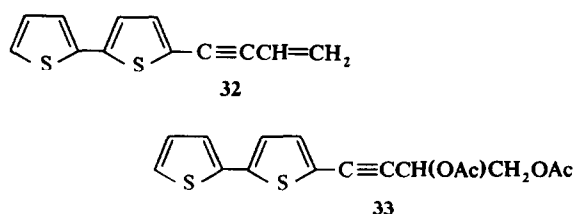
Aus der südafrikanischen *Oldenburgia arbuscula* konnten keine definierten Verbindungen erhalten werden. Die Wurzeln von *Onoseris hyssipifolia* liefern neben 1 ein weiteres 5-Methylcumarin, dem nach den spektroskopischen Daten die Struktur 27 zukommen dürfte:



Aus der Subtribus Mutisiinae sind bereits mehrere Arten untersucht worden. *Chaptalia arechavaletae* und *Leibnitzia anandria* enthalten 1 und 2 [1], *Trichocline incana* 1 [1] und verschiedene *Gerbera* Arten neben 1 und 2 [1] mehrere *p*-Hydroxyacetophenon-Derivate vom Typ 28 (3) sowie 5-Methylcumarine (29–31) [4]:



Die Wurzeln von *Mutisia coccinea* ergeben die von 1 abgeleiteten Thiophenacetylenverbindungen 32 und 33 [1]:



Überblickt man die bisher vorliegenden Ergebnisse über Inhaltsstoffe der Tribus Mutisieae, so zeigt sich, daß keine für die ganze Tribus typischen Verbindungen zu erkennen sind. Die meisten Arten enthalten zwar neben 2 das Pentainen 1, das jedoch auch in vielen anderen Tribus vorkommt [1]. Für die Subtribus Nassauviinae scheinen Perezon-Derivate relativ typisch zu sein, wenn gleich auch diese nur in einigen Gattungen zu finden sind. Bemerkenswert sind weiterhin die bisher nur aus dieser Tribus isolierten 5-Methylcumarine. Zweifellos müssen jedoch viel mehr Arten untersucht werden, bevor definierte Aussagen über die Chemotaxonomie der Mutisiinae gemacht werden können.

EXPERIMENTELLES

UV. Beckman DK 1, Ether; IR. Beckman IR 9, CCl₄; NMR. Bruker WH 270, δ -Werte, TMS als innerer Standard; MS. Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, 70 eV, Direkteinlaß.—Die luftgetrockneten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether-Petrolether (30–60°) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt.-St. II) und anschließend weiter durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether-Petrolether (= E-PE)-Gemische.

Proustia pyrifolia L. (Prof. Dr. J. Grau, Bot. Inst. Univ. München, Herbar ebenda). 190 g Wurzeln ergaben 1 mg 1 und 0,2 mg 8 sowie noch nicht identifizierte Sesquiterpen-Derivate.

Perezia multiflora (H. et B.) Less. (Dr. R. King, aus Ecuador, Herbar Nr. 6965). 37 g Wurzeln lieferten 10 mg 10 (E-PE 1:1), 8 mg 12 (E-PE 1:1), 3 mg 9 (E-PE 1:1) und 3 mg 11 (E-PE 1:1). 29 g oberirdische Teile ergaben 5 mg 12.

Jungia malvaefolia Muschler. (Dr. R. King, aus Ecuador, Herbar Nr. 6977). 95 g Wurzeln ergaben 1 mg 1 und 60 mg 3 sowie 50 mg eines noch nicht aufgeklärten Sesquiterpenaldehyds. 40 g oberirdische Teile lieferten 16 mg 13 (E-PE 1:3).

Jungia spectabilis D. Don. (Dr. R. King, aus Ecuador, Herbar Nr. 6981). 50 g Wurzeln ergaben 4 mg 16–18 (PE), 50 mg 3 und 8 mg 19 und 20 (E-PE 1:3). 30 g oberirdische Teile lieferten 1 mg 16–18.

Barnadesia arborea H. B. K. (Dr. R. King, aus Ecuador, Herbar Nr. 6885). 52 g Wurzeln und 31 g oberirdische Teile ergaben keine definierten Verbindungen.

Chuiriraga jussieu Gmel. (Dr. R. King, aus Ecuador, Herbar Nr. 6963). 32 g Wurzeln und 28 g oberirdische Teile lieferten keine definierten Verbindungen.

Oldenburgia arbuscula E. Mey (Südafrika, Herbar Nr. 71/25). 300 g Wurzeln ergaben keine definierten Verbindungen.

Onoseris hyssipifolia H. B. K. (Dr. R. King, aus Ecuador, Herbar Nr. 6877). 40 g Wurzeln lieferten 0,1 mg 1 und 2 mg 27 (E-PE 1:1). 20 g oberirdische Teile ergaben keine definierten Verbindungen.

Mutisia coccinea A. St. Hill. (aus Samen vom Bot. Garten Cambridge). 6 g Wurzeln ergaben 10 mg 32 und 6 mg 33.

Pereflorin (9). Farblose Kristalle aus E-PE, Schmp. 115°. IR: Cumarin 1720 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 190,062 (100%) (ber. für C₁₄H₁₀O₃ 190,063); —Me 175 (15); —CO 162 (48); 162 —Me 147 (55).

3-Methoxyperflorin (10). Farblose Kristalle aus E-PE, Schmp. 85°. IR: Cumarin 1730; Aromat 1620, 1600, 1468, 1337, 1320, 1100, 1087 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 220, 074 (91%) (ber. für C₁₂H₁₂O₄ 220,074); —Me 205 (60), 205 —CO 177 (100). UV λ_{\max} = (309), 290, (283) nm (ϵ = 8100, 12000, 11800).

8-Methoxyperflorin (11). Farblose Kristalle aus E-PE, Schmp. 155°. IR: Cumarin 1720, Aromat 1605, 1573, 1460, 1430, 1372, 1272, 1245, 1071 cm⁻¹. UV: λ_{\max} = 280, (290) nm. MS: M⁺ m/e 220,074 (100%) (ber. für C₁₂H₁₂O₄ 220,074); —Me 205 (31); —CH₂O 190 (37); 205 —CO 177 (30).

3,8-Dimethoxyperflorin (12). Farblose Kristalle aus E-PE, Schmp. 116°. IR: Cumarin 1730; Aromat 1575, 1325, 1080 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 250,084 (100%) (ber. für C₁₃H₁₄O₅ 250,084); —Me 235 (47); —CH₂O 220 (18); 235 —CO 207 (95); UV λ_{\max} = 291 nm (ϵ = 13400).

Jungianol (13). Farbloses Öl, Sdp._{0,1 Torr} 130° (Badtemp. Kugelrohr); IR: OH 3510; Aromat 1595, 1495, 1225; C=C 1640 cm⁻¹; MS: M⁺ m/e 216, 151 (51%) (ber. für C₁₅H₂₀O 216,151); —Me 201 (68); —CH=C(Me)₂ 161 (100). 10 mg 13 erwärmte man in 0,5 ml Ac₂O und 0,1 ml absol. Pyridin unter Zusatz von 10 mg 4-Pyrrolidinopyridin [9] 30 min auf 70°. Nach Zugabe von Ether wurde neutralgewaschen und der Rückstand durch DC (E-PE 1:10) gereinigt. Man erhielt 8 mg 14, farbloses Öl; IR: PhOAc 1770 cm⁻¹.

Pentadeca-2.8.10-trien-4.6-diin (16). Farbloses Öl; UV: λ_{\max} = 337, 316, 296, 281, 267, 252 nm; ¹H-NMR: H₃CCH=CH dd 1,82 (3) (J 7,1), dq 6,31 (1) (J 15,7), d(br) 5,50 (1) (J 15); [C(CH=CH)₂CH₂ d(br) 5,50 (1) (J 15), dd 6,68 (1) (J 15, 10), dd 6,10 (1) (J 15, 10), dt 5,90 (1) (J 15, 7), dt 2,12 (2) (J 7, 7); (CH₂)₂Me m 1,56 (4), t(br) 0,90 (3) (J 7); MS: M⁺ m/e 198,141 (55%) (ber. für C₁₅H₁₈ 198,141).

Pentadeca-8,10-dien-2,4,6-triin (17). Nicht völlig rein erhaltenes farbloses Öl; UV: $\lambda_{\max} = 347, 324, 305, 269, 258 \text{ nm}$; $^1\text{H-NMR}$: $\text{H}_3\text{CC}\equiv s$ 2,00 (3); $\equiv\text{C}-[\text{CH}=\text{CH}]_2 d(br)$ 5,50 (1) (J 15), dd 6,75 (1) (J 15,10), dd 6,12 (1) (J 15,10), dt 5,88 (1) (J 15,7), dt 2,13 (2) (J 7,7); $(\text{CH}_2)_2 \text{Me}$ m 1,58 (4), $t(br)$ 0,92 (3) (J 7); MS: $M^+ m/e$ 196,125 (59%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$ 196,125).

2-Hydroxyperezon-monoisovalerat (19 und 20). Nicht trennbares gelbes Öl; IR: PhOCOR 1780; Chinon $\text{C}=\text{O}$ 1660; OH (brückengebunden) 3415 cm^{-1} ; MS: $M^+ m/e$ 348,194 (2%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$ 348,194; $-(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}=\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ 264 (75); $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCH}_2\text{CO}^+$ 85 (71); 85 $-\text{CO}$ 57 (100). 8 mg **19** und **20** in 1 ml Benzol ließ man mit 0,1 g Isovalerylchlorid und 10 mg 4-Pyrrolidinopyridin (9) 20 hr bei Raumtemp. stehen. Nach Zugabe von Ether wurde neutralgewaschen und der Eindampfrückstand durch DC (E-PE 1:10) gereinigt. Man erhielt 7 mg **21**, gelbes Öl; IR: Ph OCOR 1780; Chinon $\text{C}=\text{O}$ 1675 cm^{-1} ; MS: $M^+ m/e$ 432,250 (0,5%) (ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_6$ 432,251); $-(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCH}=\text{C}=\text{O}$ 348 (10); 348 $-(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCH}=\text{C}=\text{O}$ 264 (64); $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCH}_2\text{CO}^+$ 85 (52); 85 $-\text{CO}$ 57 (100).

4-Desmethoxy-4-methylmercaptopereflorin (27). Farblose Kristalle aus E-PE, Schmp. 199° ; IR Cumarin 1710; Aromat 1600, 1570, 1455 cm^{-1} ; UV: $\lambda_{\max} = 303, 292, 267, (258) \text{ nm}$. MS: $M^+ m/e$ 206,039 (100%) (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ 206,040); $-\text{Me}$ 191 (72); $-\text{CO}$ 178 (55); $-\text{SMe}$ 159 (24); 178 $-\text{Me}$ 163 (51).

Anerkennungen—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. R. King, Smithsonian Institution, Washington, und Herrn Prof. Dr. J.

Grau, Botanisches Institut der Universität München, für die Beschaffung von Pflanzenmaterial.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) in *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
2. Kögl, F. und Boer, A. G. (1935) *Rec. Trav. Chim.* **54**, 779.
- Del Valle, D. J. (1954) *Anales fac. farm. y bioquim. Univ. nacl. major San Marco* (Peru); *Chem. Abstr.* **48**, 5443 J. Garcia, T., Dominguez, X. A. und Romo, J. (1965) *Bol. Inst. Quim. Univ. nac. auton. Mexico* **17**, 16; *Chem. Abstr.* (1965) **63**, 18541.
- Walls, F., Salmon, M., Padilla, J., Joseph-Nathan, P. und Romo, J. (1965) *Ebenda* **17**, 3. Wagner, E. R., Moss, R. D., Brooker, R. M., Heeschen, J. P., Potts, W. J. und Dilling, M. L. (1965) *Tetrahedron Letters* 4233.
3. Bohlmann, F., Zdero, C. und Franke, H. (1973) *Chem. Ber.* **106**, 382.
4. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1975) *Chem. Ber.* **108**, 26.
5. Bohlmann, F., Rode, K. M. und Grenz, M. (1967) *Chem. Ber.* **100**, 3201.
6. Tomassini, T. C. B. und Gilbert, B. (1972) *Phytochemistry* **11**, 1177.
7. Cabrera, A. L. (1977) In *Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. L. eds.) in press.
8. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1975) *Chem. Ber.* **108**, 2541.
9. Steglich, W. und Höfle, G. (1969) *Angew. Chem.* **81**, 1001.