

SHORT REPORTS

SESQUITERPENELACTONE UND POLYINE AUS DER GATTUNG *ARCTOTIS**

FERDINAND BOHLMANN und NGO LE VAN

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

(Eingegangen 24 September 1976)

Key Word Index—*Arctotis aspera*; *A. repens*; *A. revoluta*; Compositae; new guaianolides.

Abstract—The South African genus *Arctotis* contains two polyynes sometimes together with diterpenes and sesquiterpene lactones, four of which are new. The structures have been elucidated by spectroscopic methods.

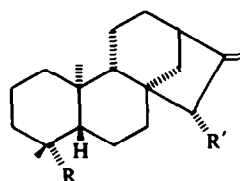
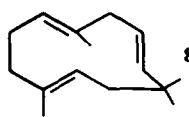
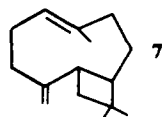
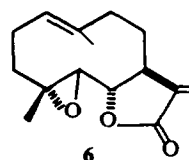
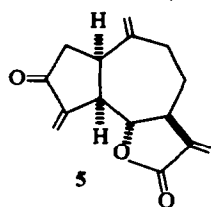
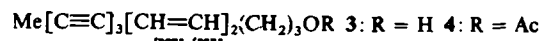
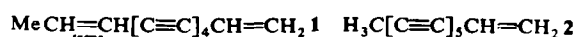
DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Vor längerer Zeit haben wir bei der Untersuchung mehrerer Vertreter der südafrikanischen Gattung *Arctotis* zeigen können, dass hier die Polyine 1 und 2 weit verbreitet sind. Häufig findet man auch 3 und 4 [1]. Bei zwei *Venidium*-Arten, die auch als Sektion der Gattung *Arctotis* zugeordnet werden, sind Sesquiterpenlactone gefunden worden [2]. Wir haben jetzt drei weitere *Arctotis*-Arten etwas eingehender untersucht. Die Wurzeln von *A. aspera* L. enthalten neben 1 und 2 Dehydrozaluzanin C (5), das bereits durch Oxydation aus Zaluzanin C dargestellt wurde [3]. Die oberirdischen Teile liefern dagegen Parthenolid (6). Auch die Wurzeln von *A. repens* Jacq. enthalten 1 und 2 und die oberirdischen Teile wiederum 6. Die Wurzeln von *A. revoluta* Jacq. liefern ebenfalls 1 und 2, Caryophyllen (7), α -Humulen (8) und die Kauren-Derivate 9-14:

Die oberirdischen Teile liefern neben 5 drei weitere Lactone, ein Dihydroderivat und zwei Tetrahydroderivate von 5. Bei dem Dihydrolacton ist offenbar die 4-Methylengruppe hydriert, was an der IR-Bande bei 1745 cm^{-1} (gesättigtes 5 Ringketon) zu erkennen ist. Die NMR-Signale entsprechen weitgehend denen von 5 obwohl die Signale teilweise Multipletts sind. Es liegt also sehr wahrscheinlich 15 vor.

Beiden beiden Tetrahydroverbindungen handelt es sich offensichtlich um epimere C-11-Verbindungen. Analog den Verhältnissen beim Achillin und Desacetoxymatricarin erkennt man aus der Lage des 11-H wie die Methylgruppe an C-11 konfiguriert ist. Die α -Stellung der 4-Methylgruppe folgt aus dem Ergebnis der Boranat-Reduktion bei 16. Man erhält nur einen Alkohol mit α -ständiger Hydroxylgruppe wie aus dem Signal für das 3-H ($ddd\ 3.72\ (J = 9.8, 6)$) zu erkennen ist. Offensichtlich

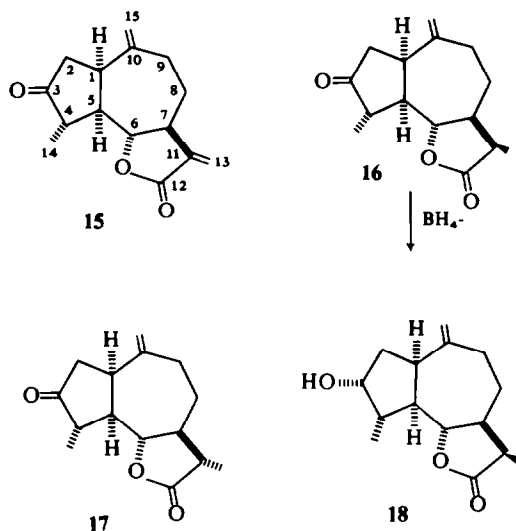
* 96. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate'; 95. Mitt F. Bohlmann und C. Zdero, (1977) *Phytochemistry*, in press.



- | | |
|------------------------|-----|
| R | R' |
| 9: Me | H |
| 10: CHO | H |
| 11: CO ₂ H | H |
| 12: CH ₂ OH | H |
| 13: CO ₂ H | OAc |

Scheme A

wird der von oben erfolgende Angriff des Boranats durch die α -ständige Methylgruppe dirigiert. Alle Daten sprechen somit dafür, daß den beiden Lactonen die Konstitution 16 und 17 zukommen:



Scheme B

Die Zuordnungen bei 5 wurden durch systematische Entkopplungen überprüft. Bei 15–17 sind jedoch die Signale sehr viel unklarer, so daß hier keine eindeutige

EXPERIMENTALLES

IR. Beckmann IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$. Bruker WH 270, CDCl_3 ; MS. Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die luftgetrockneten Pflanzen extrahierte man bei RT mit Ether-Petrolether 1:2, trennte die erhaltenen Extrakte zunächst durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether-Petrolether (= E-PE)-Gemische.

Arctotis aspera L. 50g Wurzeln ergaben 1 mg 1, eine Spur 2, sowie 3 mg 5 und 120 g oberirdische Teile 110 mg 6.

Arctotis repens Jacq. 35 g Wurzeln lieferten 0.5 mg 1, sowie Spuren aus 2 und 55 g oberirdische Teile 2 mg 6.

Arctotis revoluta Jacq. 85 g Wurzeln ergaben 1 mg 1, Spuren an 2, 12 mg 7, 20 mg 8, 40 mg 9, 60 (g 10, 350 mg 11, 40 mg 12, 60 mg 13, sowie 25 mg 14, während 110 g oberirdische Teile 25 mg 15 (E/PE 1:1), 7 mg 16 (E/PE 1:1) und 8 mg 17 (E/PE 1:1) lieferten (15 konnte nicht völlig von 5 getrennt werden).

4 β , 14-Dihydro-3-dehydro-zaluzanin C (15). Nicht frei von 5 erhaltenes Öl, IR. γ -Lacton 1775; $\text{C}=\text{O}$ 1745; $\text{CH}=\text{CH}_2$ 905 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 246.125 (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 246.126).

4 β , 14, 11 α , 13-Tetrahydro-3-dehydrozaluzanin C (16). Farbloses Öl, IR. γ -Lacton 1780; $\text{C}=\text{O}$ 1745; $\text{C}=\text{CH}_2$ 3080, 1645, 905 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 248.142 (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 248.141). 5 mg 16 in 2 ml Methanol versetzte man mit 10 mg NaBH_4 . Nach Zersetzen mit verd. H_2SO_4 erhielt man 18, farbloses Öl, IR. OH 3600, γ -Lacton 1780 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 250.156 (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 250.157).

4 β , 14, 11 β , 13-Tetrahydro-3-dehydrozaluzanin C (17). Farbloses Öl, IR. γ -Lacton 1785; $\text{C}=\text{O}$ 1745; $\text{C}=\text{CH}_2$ 3080, 1645, 905 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 248.141 (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 248.141).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. T. Norlin, Stockholm, für das aus Südafrika stammende Pflanzenmaterial.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 5, 15, 16 und 17 (δ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard, CDCl_3 , 270 MHz)

	5	J(Hz)	15	16	17
1 α -H	ddd 3.14	1,2 α = 8	m 3.10	ddd 3.09	ddd 3.06
2 α -H	dd 2.68	1,2 β = 2.5	m 2.6	m 2.55	m 2.53
2 β -H	dd 2.55	1,5 α = 8			
4 β -H	—	2 α ,2 β = 18	m 2.3	m 1.9–2.4	m 2.0–2.4
5 α -H	dddd 3.28	5,6 = 9			
6 β -H	dd 4.02	5,14 = 2.5	dd 4.00	dd 4.09	dd 3.96
7 α -H	dddd 3.05	6,7 = 9	m 3.10	m 1.9–2.4	m 2.0–2.4
8 α -H	dddd 2.33	7,8 α = 3	m 2.3	dddd 1.45	m 1.40
8 β -H	dddd 1.47	7,13 = 3	m 1.47		
9 α -H	ddd 2.21	8 α ,8 β = 1	m 2.4	m 2.55	m 2.0–2.4
9 β -H	ddd 2.61	8 α ,9 α = 5		dq 2.72(J = 7.7)	
11-H	—	8 α ,9 β = 2.5	—		
13-H	d 6.31	8 β ,9 α = 12	d 6.32	d 1.20†	d 1.27†
13'-H	d 5.60	8 β ,9 β = 5	d 5.61		
14-H	d(br) 6.28		d 1.28†	d 1.24†	d 1.24†
14'-H	dd 5.88				
15-H	s 4.95		s 5.04	s 4.97	s 4.99
15'-H	s 4.62		s 4.77	s 4.66	s 4.67

*J = 9, 8 Hz; †J = 7.

Interpretation aller Signale möglich ist. Jedoch sind alle Daten gut mit den angegebenen Konstitutionen vereinbar. Das aus *Venidium decurrens* Less. [2] isolierte Grossheimin ist ein 8 α -Hydroxy-Derivat von 15. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob Guajanolid vom Typ 5 bzw. 15–17 für die Gattung *Arctotis* charakteristisch sind.

LITERATUR

- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
- Grabarczyk, H. und Makowska, B. (1973) *Pol. J. Pharmacol. Pharm.* 25, 477 (1975); 27, 107 *Chem. Abstr.* 80, 45 662k; 83, 4995q.
- Romo de Vivar, A., Cabrera, A., Ortega, A. und Romo, J. (1967) *Tetrahedron* 23, 3903.