

## SHORT REPORTS

### SESQUITERPENLACTONE 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.

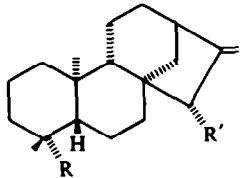
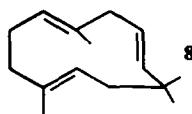
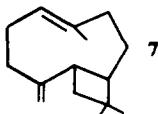
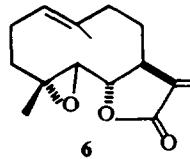
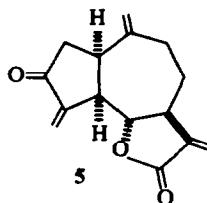
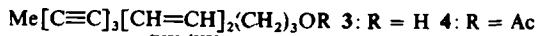
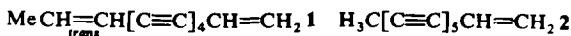
#### DISKUSSION UND ERGEBNISSE

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),  $\alpha$ -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  $1745\text{ cm}^{-1}$  (gesättigtes 5 Ringketon) zu erkennen ist. Die NMR-Signale entsprechen weitgehend denen von 5 obwohl die Signale teilweise Multiplets sind. Es liegt also sehr wahrscheinlich 15 vor.

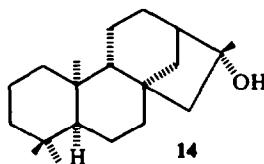
Beiden beiden Tetrahydroverbindungen handelt es sich offensichtlich um epimere C-11-Verbindungen. Analog den Verhältnissen beim Achillin und Desacetoxymatricarin erkennt man aus der Lage des 11-H wie die Methylgruppe an C-11 konfiguriert ist. Die  $\alpha$ -Stellung der 4-Methylgruppe folgt aus dem Ergebnis der Boranatreduktion bei 16. Man erhält nur einen Alkohol mit  $\alpha$ -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. Zdroj, (1977) *Phytochemistry*, in press.

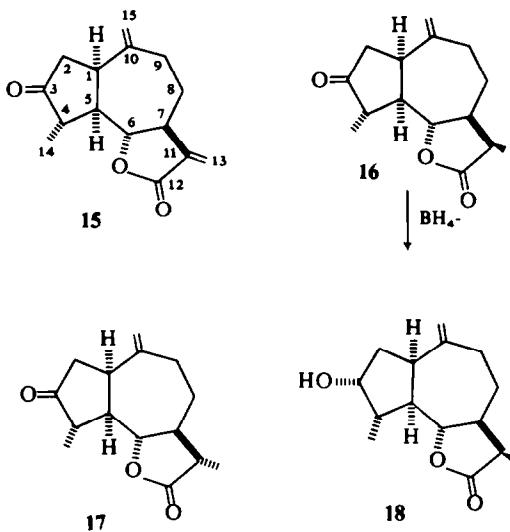


R	R'
9: Me	R <sup>1</sup>
10: CHO	H
11: CO <sub>2</sub> H	H
12: CH <sub>2</sub> OH	H
13: CO <sub>2</sub> H	OAc

Scheme A



wird der von oben erfolgende Angriff des Boranats durch die  $\alpha$ -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

*I.R.* Beckmann IR 9,  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H-NMR}$ . Bruker WH 270,  $\text{CDCl}_3$ ; *MS*. Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrockenen 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.* 50 g Wurzeln ergaben 1 mg **1**, eine Spur **2**, sowie 3 mg **5** und 120 g oberirdische Teile 110 mg **6**.

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

*4 $\beta$ , 14, 11 $\alpha$ , 13-Tetrahydro-3-dehydrozaluzanin C* (**16**). Farbloses Öl, *IR*.  $\gamma$ -Lacton 1780;  $\text{C=O}$  1745;  $\text{C=CH}_2$  3080, 1645, 905  $\text{cm}^{-1}$ . *MS*.  $\text{M}^+$  *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  $\text{NaBH}_4$ . Nach Zersetzen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhielt man **18**, farbloses Öl, *IR*. OH 3600,  $\gamma$ -Lacton 1780  $\text{cm}^{-1}$ . *MS*.  $\text{M}^+$  *m/e* 250.156 (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$  250.157).

*4 $\beta$ , 14, 11 $\beta$ , 13-Tetrahydro-3-dehydrozaluzanin C* (**17**). Farbloses Öl, *IR*.  $\gamma$ -Lacton 1785;  $\text{C=O}$  1745;  $\text{C=CH}_2$  3080, 1645, 905  $\text{cm}^{-1}$ . *MS*:  $\text{M}^+$  *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. Norlindh, Stockholm, für das aus Südafrika stammende Pflanzenmaterial.

Tabelle 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **5**, **15**, **16** und **17** ( $\delta$ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard,  $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz)

	<b>5</b>	J(Hz)	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>
1 $\alpha$ -H	<i>ddd</i> 3.14	1,2 $\alpha$ = 8	<i>m</i> 3.10	<i>ddd</i> 3.09	<i>ddd</i> 3.06
2 $\alpha$ -H	<i>dd</i> 2.68	1,2 $\beta$ = 2.5	<i>m</i> 2.6	<i>m</i> 2.55	<i>m</i> 2.53
2 $\beta$ -H	<i>dd</i> 2.55	1,5 $\alpha$ = 8			
4 $\beta$ -H	—	2 $\alpha$ ,2 $\beta$ = 18	<i>m</i> 2.3	<i>m</i> 1.9–2.4	<i>m</i> 2.0–2.4
5 $\alpha$ -H	<i>dddd</i> 3.28	5,6 = 9			
6 $\beta$ -H	<i>dd</i> 4.02	5,14 = 2.5	<i>dd</i> 4.00	<i>dd</i> 4.09	<i>dd</i> 3.96
7 $\alpha$ -H	<i>dddd</i> 3.05	6,7 = 9	<i>m</i> 3.10		
8 $\alpha$ -H	<i>dddd</i> 2.33	7,8 $\alpha$ = 3	<i>m</i> 2.3	<i>m</i> 1.9–2.4	<i>m</i> 2.0–2.4
8 $\beta$ -H	<i>dddd</i> 1.47	7,13 = 3	<i>m</i> 1.47	<i>dddd</i> 1.45	<i>m</i> 1.40
9 $\alpha$ -H	<i>ddd</i> 2.21	8 $\alpha$ ,8 $\beta$ = 1	<i>m</i> 2.4	<i>m</i> 2.55	<i>m</i> 2.0–2.4
9 $\beta$ -H	<i>ddd</i> 2.61	8 $\alpha$ ,9 $\alpha$ = 5			
11-H	—	8 $\alpha$ ,9 $\beta$ = 2.5		<i>dq</i> 2.72( $J$ = 7.7)	
13-H	<i>d</i> 6.31	8 $\beta$ ,9 $\alpha$ = 12	<i>d</i> 6.32		
13'-H	<i>d</i> 5.60	8 $\beta$ ,9 $\beta$ = 5	<i>d</i> 5.61	<i>d</i> 1.20†	<i>d</i> 1.27†
14-H	<i>d(br)</i> 6.28		<i>d</i> 1.28†	<i>d</i> 1.24†	<i>d</i> 1.24†
14'-H	<i>dd</i> 5.88			<i>s</i> 5.04	<i>s</i> 4.97
15-H	<i>s</i> 4.95			<i>s</i> 4.77	<i>s</i> 4.66
15'-H	<i>s</i> 4.62				<i>s</i> 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 $\alpha$ -Hydroxy-Derivat von **15**. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob Guajanolide 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. (1975) *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.