

GYNURON, EIN NEUES TERPEN-CUMARIN-DERIVAT AUS *GYNURA CREPIOIDES*\*

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

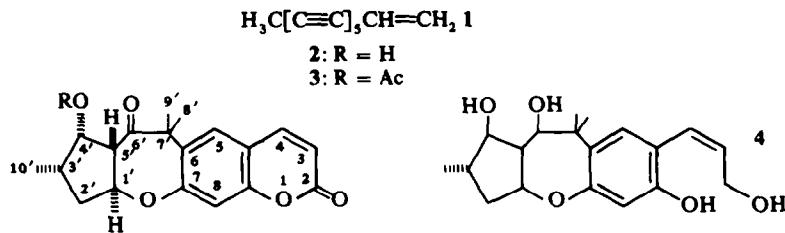
(Eingegangen 8 September 1976)

Key Word Index—*Gynura crepoides*; Compositae; new terpene-coumarin-derivative.

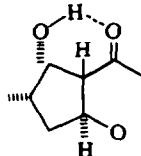
Vertreter aus der Gattung *Gynura* (Tribus Senecioneae, Subtribus Senecioninae) sind bisher noch nicht näher untersucht worden. Es war daher wünschenswert zu prüfen, ob die Inhaltsstoffe dieser Gattung denen der botanisch nahestehenden Gattung *Senecio* entsprechen oder nicht.

Die Wurzeln von *G. crepoides* Benth. enthalten in sehr kleiner Menge das weitverbreitete Pentainen 1 [1]. Die oberirdischen Teile liefern dagegen eine Verbindung mit der Summenformel  $C_{19}H_{20}O_5$  und einem UV-Spektrum, das auf das Vorliegen eines Umbelliferon-

Neben dem Umbelliferon-Teil fehlt jetzt unter Berücksichtigung der Summenformel nur noch eine CO-Gruppe und eine  $C(Me)_3$ -Gruppierung, die sich im NMR-Spektrum durch  $s$  1.60 und 1.52 zu erkennen geben. Unter Berücksichtigung möglicher Terpenreste ergibt sich somit für den Naturstoff die Konstitution 2, wobei allerdings die absolute Konfiguration offen ist. Die *cis*-Stellung von OH und Me-Gruppen folgt jedoch aus der relativ starken Verschiebung des Me-Signals nach Zusatz von  $Eu(fod)_3$ . Wir möchten das Terpen-Derivat Gynuron nennen.



Derivates hinweist. Diese Annahme wird bestätigt durch charakteristische NMR-Signale [ $d$  7.63 und 6.26 ( $J = 9$  Hz)]. Singulets bei 7.39 und 6.76 lassen vermuten, daß ein Umbelliferon-Derivat vorliegt, das in 6-Stellung substituiert ist. Die übrigen NMR-Signale sind offensichtlich dem Terpen-Teil zuzuordnen. Durch systematische Entkopplungen sowie durch Messung in verschiedenen Lösungsmitteln und unter Zusatz von  $Eu(fod)_3$  gelingt eine klare Zuordnung aller Signale. Schon das IR-Spektrum läßt erkennen, daß eine OH-Gruppe vorhanden ist, die brückengebunden sein muß ( $3510\text{ cm}^{-1}$ ). Entsprechend beobachtet man ein  $d$  3.63 ( $J = 4$  Hz), das mit einem *ddd* 3.86 koppelt und bei der Acetylierung verschwindet. Das Signal bei 3.86 koppelt weiterhin mit einem *dd* 2.66 und einem breiten Signal bei 2.69, das seinerseits mit einem Methyldublett bei 0.89 und zwei weiteren Protonen, die eine geminale Kopplung zeigen, koppelt. Das Signal bei 2.66 koppelt weiterhin mit 11 Hz mit einem *ddd* 3.94. Daraus ergibt sich folgende Partialstruktur:



Das Vorhandensein einer Ketogruppe wird erst durch das Ergebnis der Alanat-Reduktion geklärt, da mit Boranat keine Reduktion erfolgt, wahrscheinlich wegen der starken sterischen Behinderung der Carbonylgruppen. Mit Alanat erhält man dagegen das zu erwartende

Tabelle 1.  $^1H$ -NMR-Daten für 2-4 ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

$CDCl_3$	2 $C_6D_6$	$\Delta^*$	3 ( $CDCl_3$ )	4 ( $CDCl_3$ )
2-H	—	—	—	<i>dd</i> 4.26
3-H	<i>d</i> 6.26	<i>d</i> 5.92	0.33	<i>d</i> 6.25 <i>dt</i> 5.97
4-H	<i>d</i> 7.63	<i>d</i> 6.70	0.14	<i>d</i> 7.62 <i>d</i> ( <i>br</i> ) 6.55
5-H	<i>s</i> 7.39	<i>s</i> 6.83	0.14	<i>s</i> 7.37 <i>s</i> 6.93
8-H	<i>s</i> 6.76	<i>s</i> 6.72	0.22	<i>s</i> 6.74 <i>s</i> 6.30
1' $\alpha$ -H	<i>ddd</i> 4.44	<i>ddd</i> 3.91	0.58	<i>ddd</i> 4.45 <i>ddd</i> 4.61
2' $\alpha$ -H	<i>ddd</i> 2.47	<i>ddd</i> 1.92	0.4	<i>ddd</i> 2.49 <i>m</i> 2.25
2' $\beta$ -H	<i>ddd</i> 2.23	<i>ddd</i> 1.66	0.4	<i>ddd</i> 2.31 <i>m</i> 2.68
3' $\beta$ -H	<i>ddq</i> 2.69	<i>ddq</i> 2.22	1.04	<i>ddq</i> 2.63 <i>m</i> 4.40
4' $\beta$ -H	<i>ddd</i> 4.36	<i>ddd</i> 3.85	1.53	<i>dd</i> 5.34 <i>s</i> ( <i>br</i> ) 2.02
5' $\beta$ -H	<i>dd</i> 2.66	<i>dd</i> 2.04	0.73	<i>dd</i> 2.68 <i>m</i> 3.76
6'-H	—	—	—	—
8'-H	<i>s</i> 1.60	<i>s</i> 1.36	0.28	<i>s</i> 1.56 <i>s</i> 1.40
9'-H	<i>s</i> 1.52	<i>s</i> 1.32	0.16	<i>s</i> 1.50
10'-H	<i>d</i> 0.89	<i>d</i> 0.59	0.81	<i>d</i> 1.01 <i>d</i> 0.88
OH	<i>d</i> 3.63	<i>d</i> 3.55	—	<i>OAc</i> 2.20

\* $\Delta$ -Werte nach Zusatz von ca. 0.1 Äquivalenten  $Eu(fod)_3$ .  
 $J_{3,4} = 9$  Hz;  $J_{1',2'} = 5$ ;  $J_{1',2',3'} = 11$ ;  $J_{1',5'} = 11$ ;  $J_{2',2',5'} = 14$ ;  
 $J_{2',6',3'} = 3$ ;  $J_{2',8',3'} = 3.5$ ;  $J_{3',4'} = 6$ ;  $J_{4',5'} = 1.5$ ;  $J_{4',OH} = 4$ .

Tetrol der Summenformel  $C_{19}H_{26}O_5$ , dem die Konstitution 4 zukommen dürfte, wobei jedoch die Stereochemie an C-6 nicht sicher ist, da das NMR-Spektrum hier keine Aussage erlaubt.

Verbindungen vom Typ 2 sind bisher nicht beobachtet worden. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob sie für die Gattung *Gymnura* charakteristisch sind.

#### EXPERIMENTELLES

IR. Beckman IR 9;  $^1H$ -NMR. Bruker WH 270,  $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard.

MS. Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile (aus Samen vom Botanischen Garten Nijmegen angezogen, Herbar Nr. 76-344) extrahierte man bei Raumtemp. mit Ether-Petrol (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether-Petrol (bp 30–60°) (= E-PE)-Gemische. 150 g Wurzeln lieferten ca 0.05 mg 1 und 2 kg oberirdische Teile ergaben 30 mg 2 (E-PE 3:1).

*Gymnuron* (2). Zähes gelbliches Öl; IR. OH (brückengebunden) 3510; Cumarin 1750, 1632, 1582, 1495, 1400, 1280, 1230, 1210, 920, 893; C=O 1720  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$  m/e 328.131 (100%) (ber. für  $C_{19}H_{26}O_5$  328.131);  $^1\text{H}$ -Me 313 (85);  $-\text{H}_2\text{O}$  310(1);  $-\text{CO}$  300

(11); 310  $-\text{Me}$  295(12). 20 mg 2 in 1 ml Benzol und 0.5 ml Acetanhydrid erwärme man unter Zusatz von 20 mg 4-Pyrrolidinopyridin (2) 30 min auf 70°. Nach Eindampfen i. Vak. nahm man in Ether auf, wusch neutral und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (E-PE 1:1). Man erhielt 20 mg 3, zähes, farbloses Öl; IR. Cumarin 1750, 1630, 1560, 1150, 1110; OAc 1750, 1230  $\text{cm}^{-1}$ ; UV (Et<sub>2</sub>O).  $\lambda_{\text{max}}$  324, 297, 257, 246 nm ( $\epsilon$  = 13500, 9800, 4000, 4050).

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{+131 \quad +139 \quad +163 \quad +343^\circ} (c = 1.41, \text{CHCl}_3)$$

5 mg 2 in 1 ml absol. Ether reduzierte man mit 20 mg LiAlH<sub>4</sub>. Nach Zersetzen mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung nahm man in Ether auf und erhielt 3 mg 4, zähes Öl; IR. OH 3600; MS.  $M^+$  m/e 334.178 (ber. für  $C_{19}H_{26}O_5$  334.178).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
- vgl. Steglich, W. und Höfle, G. (1969) *Angew. Chem.* 81, 1001 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 8, 981).

*Phytochemistry*, 1977, Vol. 16, pp. 495–496. Pergamon Press. Printed in England.

#### SUR L'ANHYDROFOMENTARIOL, NOUVEAU PIGMENT DE *FOMES FOMENTARIUS*\*

JEAN FAVRE-BONVIN, MOURAD KAOUADJI et NOËL ARPIN

Département de Biologie Végétale, Service de Phytochimie, Université de Lyon-1, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69621—Villeurbanne, France

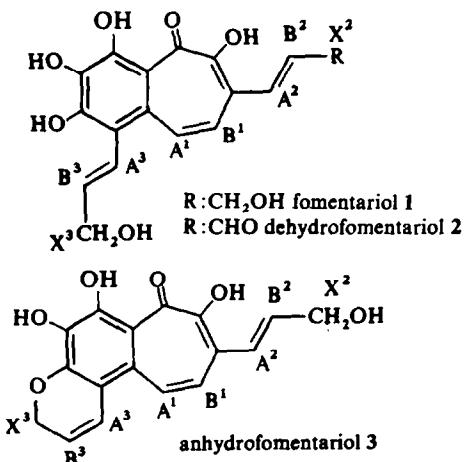
(Received 20 October 1976)

Key Word Index—*Fomes fomentarius*; Polyporaceae; new benzotropolone; anhydrofomentariol.

Outre le fomentariol (1), pigment majeur de *Fomes fomentarius*, dont la structure a été établie précédemment [1], nous avons isolé de ce champignon diverses autres benzotropolones moins polaires présentes en faible teneur. Travailant sur la même espèce Gripenberg [2] vient d'élucider, par étude de diffraction de rayons X, la structure de l'un de ces pigments mineurs, produit d'oxydation du fomentariol, de nature aldéhydique: le déhydrofomentariol (2).

L'analyse comparée des spectres de RMN de 1 et de 2 montre que dans 1 les protons les plus blindés des groupements  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$  correspondent au propénol fixé sur le cycle benzénique. A partir de ces données il nous a été possible d'élucider la structure d'un deuxième constituant mineur que nous nommons anhydrofomentariol (3).

Ce composé (3) de formule brute  $C_{17}H_{14}O_6$  donne un spectre de masse très voisin de celui du fomentariol (celui-ci se déshydrate très facilement dans le spectro-



mètre et ne donne pas d'ion moléculaire) mais conduit par silylation à la formation d'un dérivé tétra-TMS (au lieu d'un hexa-TMS pour 1). L'analyse par RMN du tétra-acétate de 3 permet de mettre en évidence: 1—Deux protons formant un système AB ( $J = 13 \text{ Hz}$ )

\*Recherches chimiotaxinomiques sur les champignons 35. Pour 34, voir Gluchoff-Fiasson K. et Bernillon J. Les pigments de *Pholiota flammans* (Fr.) Kummer: identification de quatre dérivés de l'hispidine. *C. R. Acad. Sci. Paris* (sous presse).