

NEUE NEROLDERIVATE UND EIN NEUARTIGES DIHYDROZIMTALKOHOL-DERIVAT AUS SCHKUHRIA-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

(Received 14 January 1977)

Key Word Index—*Schkuhria senecioides*; *S. pinnata*; Compositae; new dehydronerol derivatives; new dehydrocinnamyl alcohol derivative.

Bisherige Untersuchungen der Gattung *Schkuhria* haben gezeigt, daß hier die Acetylenverbindungen 1–3 als charakteristisch angesehen werden können [1]. Eine erneute Untersuchung von *S. senecioides* Ness. liefert neben 1–3 den Borneolester 4 [2] sowie zwei neue Derivate des Dehydronerols (5 und 6), deren Strukturen durch spektroskopische Methoden sowie durch partielle Verseifung geklärt werden.

Die Konfiguration der 2,3-Doppelbindung folgt aus der Lage von 1-H, die in isomeren Estern deutlich höher ist. Bei der partiellen Verseifung von 6 erhält man 7, dessen Konstitution aus dem NMR-Spektrum folgt, da nur das CH₂-Singulett zu höheren Feldern verschoben wird, während das Dublett eine unveränderte Lage aufweist. Die 9-Stellung der Acetoxygruppe folgt aus der Lage des Signals für das 5-H, das, wie in ähnlichen

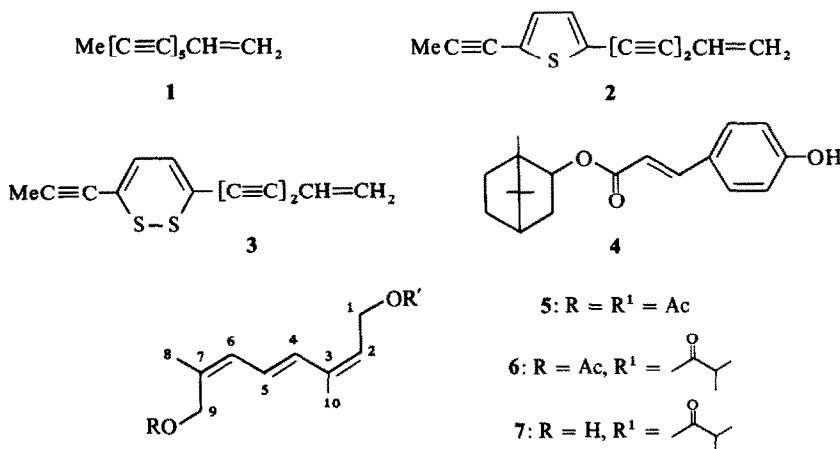


Tabelle 1. NMR-Daten von 5–7 (δ -Werte, CDCl₃, TMS als innerer Standard)

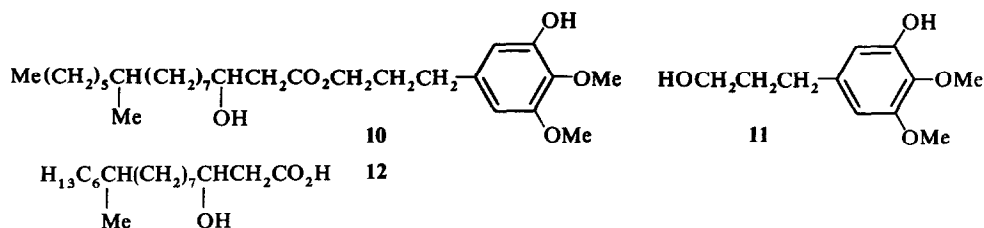
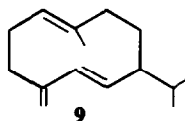
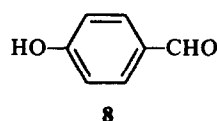
	5	6	7
1-H	<i>d</i> 4.79	<i>d</i> 4.79	<i>d</i> 4.80
2-H	<i>t(br)</i> 5.71	<i>t(br)</i> 5.71	<i>t(br)</i> 5.71
4-H	<i>d</i> 6.30	<i>d</i> 6.31	<i>d</i> 6.32
5-H	<i>dd</i> 6.56	<i>dd</i> 6.56	<i>dd</i> 6.65
6-H	<i>d(br)</i> 5.93	<i>d(br)</i> 5.93	<i>d(br)</i> 5.93
8-H	<i>s(br)</i> 1.81	<i>s(br)</i> 1.81	<i>s(br)</i> 1.81
9-H	<i>s(br)</i> 4.80	<i>s(br)</i> 4.80	<i>s(br)</i> 4.37
10-H	<i>s(br)</i> 1.84	<i>s(br)</i> 1.84	<i>s(br)</i> 1.83
9-OAc	<i>s</i> 2.11	<i>s</i> 2.11	—
1-OAc	<i>s</i> 2.08	—	—
OCOCH(Me) ₂	—	<i>d</i> 1.19 <i>qq</i> 2.57	<i>d</i> 1.18 <i>qq</i> 2.57

J(Hz): 1,2 = 7; 4,5 = 15.5; 5,6 = 11; CH(Me)₂ = 7.

* 102. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Deriva', 101. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* im Druck.

Fällen, bei *cis*-Stellung im Alkohol bei tieferen Feldern liegt als beim Acetat.

Die oberirdischen Teile enthalten neben *p*-Hydroxybenzaldehyd (8) und Germacren D (9) einen Ester der Summenformel C₂₉H₅₀O₆. Die alkalische Verseifung liefert eine Hydroxysäure und das Dihydrozimmtalkohol-derivat 11, dessen Konstitution klar aus dem NMR-Spektrum zu entnehmen ist. Bei Einstrahlung auf die benzyliche CH₂-Gruppe werden die Signale der aromatischen Wasserstoffe zu scharfen Dubletts. Die unterschiedliche Lage dieser Signale ist nur vereinbar mit einer metaständigen freien OH-Gruppe. Das NMR-Spektrum der Hydroxysäure mit der Summenformel C₁₈H₃₆O₃ zeigt, daß die OH-Gruppe in β -Stellung steht. Außerdem ist die aliphatische Kette methylverzweigt. Die Stellung dieser Methylgruppe kann nicht sicher angegeben werden. Das Massenspektrum der Säure spricht für die Konstitution 12, da aus dem Fragment M-2H₂O die Abspaltungen von C₆H₁₃ und C₈H₁₇ zu beobachten sind, allerdings mit sehr geringer Intensität, da das Fragmentierungsverhalten im Wesentlichen durch die Sauerstofffunktionen bestimmt wird. Für den Natur-

Tabelle 2. NMR-Signale von 10–12 (δ -Werte, CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

	10	11	12
2-H	dd 2.43	—	dd 2.48
2'-H	dd 2.54	—	dd 2.60
3-H	m 4.02	—	m 4.04
17-H	t(br) 0.89	—	t(br) 0.89
18-H	d 0.87	—	d 0.87
CH_2	s(br) 1.27	—	m 1.27
1'-H	t 4.14	t 3.69	—
2'-H	tt 1.85	tt 1.89	—
3'-H	t(br) 2.60	t(br) 2.63	—
5'-H	d(br) 6.20	d(br) 6.32	—
9'-H	d(br) 6.44	d(br) 6.46	—
OMe	s 3.85	s 3.88	—
	s 3.87	s 3.85	—

$J(\text{Hz})$: 2,2' = 15; 2,3 = 8; 2',3 = 3; 1',2' = 6.5; 2',3' = 7.5; 11,18 = 7; 16,17 = 7.

stoff, den wir Schkuhrianol nennen möchten, läßt sich somit als wahrscheinliche Konstitution **10** annehmen. Verbindungen dieses Typs sind bisher nicht beschrieben worden.

Die Wurzeln von *Schkuhria pinnata* (Lam.) Kuntze enthalten ebenfalls 1–3 sowie **6** und die oberirdischen Teile **10**.

EXPERIMENTELLES

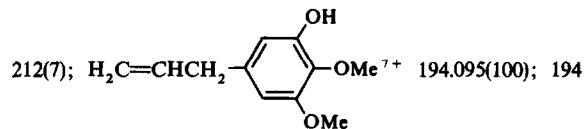
IR. Beckman IR 9, CCl_4 ; ^1H NMR. Bruker WH 270, CDCl_3 , δ -Werte, TMS als innerer Standard; MS. Varian MAT 711, Direkteinlaß, 70 eV. Die zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Et_2O -petrol 1:2, trennte die erhaltenen Extrakte grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Et_2O -petrol (=E-P)-Gemische. 150 g Wurzeln von *S. senecioides* Ness (aus Samen vom Botanischen Garten Vacratot, Herbar-Nr. 76-398) ergaben 0.1 mg **1**, 2 mg **2**, 2 mg **3**, 10 mg **4**, 5 mg **5** (E-P 1:3) und 10 mg **6** (E-P 1:3). 1 kg oberirdische Teile lieferten 10 mg **9**, 10 mg **8** und 30 mg **10** (E-P 1:1). 16 g Wurzeln von *S. pinnata* (Lam.) Kuntze

(Herkunft Dr. R. King, in Ecuador gesammelt, Herbar-Nr. 6926), ergaben Spuren von **1**, 0.3 mg **2**, 0.5 mg **3** und 3 mg **6**, 13 g oberirdische Teile 5 mg **10**.

9-Acetoxy-4.5-dehydronerolacetat (**5**). Farbloses Öl, IR. OAc 1740, 1230; $\text{C}=\text{C}$ 1635 cm^{-1} . UV. λ_{max} = 278 nm (Et_2O). MS. M^+ m/e 252.135 (9%) (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 252.136): –AcOH 192(11); 192 – $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 150(75); MeCO^+ 43(100).

9-Acetoxy-4.5-dehydronerolisobutyrate (**6**). Farbloses Öl, IR. OAc 1740; CO_2R 1730; $\text{C}=\text{C}$ 1635 cm^{-1} . UV. λ_{max} = 278 nm (Et_2O). MS. M^+ m/e 280.166 (6%) (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 280.167): –AcOH 220(12); 220 – $(\text{Me})_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 150 (78); $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$ 71(67); MeCO^+ 43 (100). 5 mg **6** in 1 ml MeOH versetzte man bei 25° mit 0.1 ml 10proz. KOH. Nach 2 min goß man in verd. H_2SO_4 und erhielt nach DC (E-P 1:1) 2 mg **7**, farbloses Öl, IR. OH 3600; OAc 1740 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 238.156 (12%) (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ 238.157).

Schkuhrianol (**10**). Farbloses Öl, IR. OH 3610, 3520; CO_2R 1720; Aromat 1600. MS. M^+ m/e 494.360 (12%) (ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_6$ 494.361); – H_2O 476(3); – $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ 283 (20); 11^+



–Me 179(24); 194 – MeOH 162(20). 20 mg **10** in 2 ml MeOH erwärmte man 30 min mit 1 ml 10proz. KOH zum Sieden. Nach Zugabe von Wasser nahm man das gebildete **11** in Et_2O auf, farbloses Öl, IR. 3600; Aromat 1600 cm^{-1} . MS. M^+ 212.105 (45%) (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ 212.105). Nach Ansäuern der Verseifungslösung erhielt man 6 mg **11**, farbloses Öl, IR. CO_2H und OH 3500–2600, 1720 cm^{-1} . MS. M^+ –; – H_2O 282.255 (2%) (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ 282.256); 282 – H_2O 264(4); 264 – C_8H_{13} 179(1); 264 – C_8H_{17} 151(2), $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}^+$ 89(100).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. R. King, Smithsonian Institution, Washington, für die Beschaffung des Pflanzenmaterials.

LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Kleine, K.-M. (1965) *Chem. Ber.* **98**, 3081.
2. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1310.