

NEUE GUAJANOLIDE AUS *PODACHAENIUM EMINENS**

FERDINAND BOHLMANN und NGO LE VAN

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

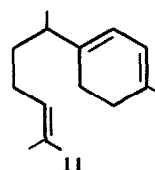
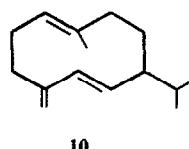
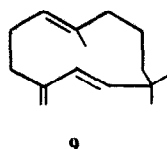
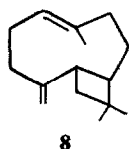
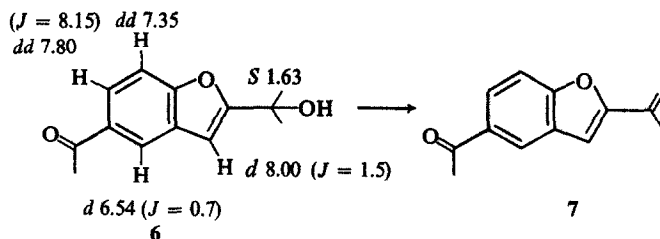
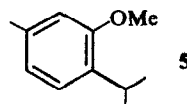
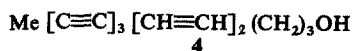
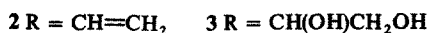
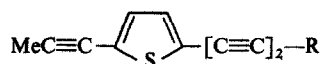
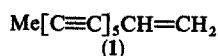
(Eingegangen 7 Februar 1977)

Key Word Index—*Podachaenium eminens*; Compositae; Heliantheae; new guaianolides; sesquiterpene lactones.

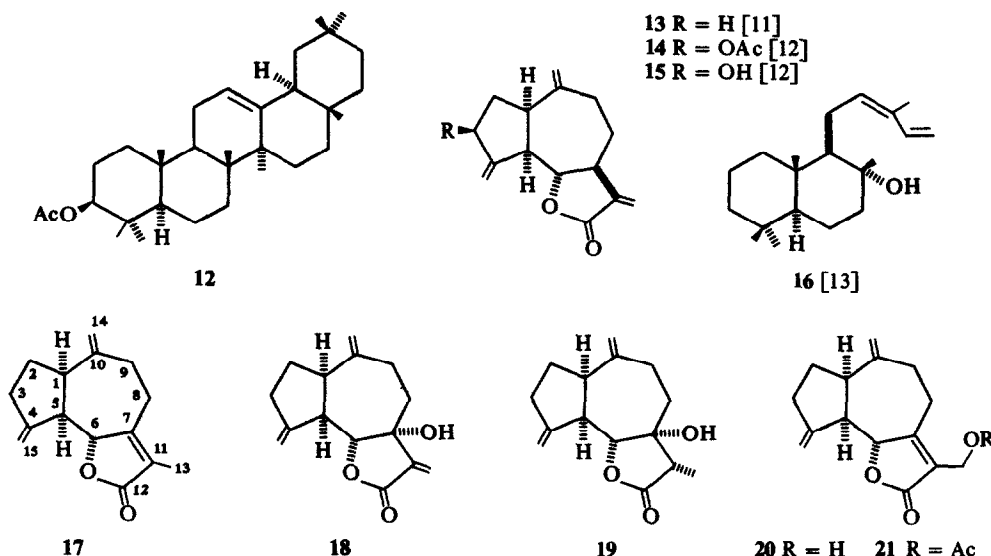
Abstract—The aerial parts of *Podachaenium eminens* contain, besides known compounds, four new guaianolides. The roots afford known acetylenes together with a new euparine-derivative. The structures are elucidated using spectroscopic methods.

Die bisher aus der Subtribus Verbesinae isolierten Inhaltsstoffe bieten kein sehr einheitliches Bild. Neben mehreren Acetylenverbindungen [1] findet man hier Diterpene vom Kauren-Typ (*Montanoa* [2], *Perymenium* [3], *Steiractinia* [4], *Verbesina* [5] und *Zexmenia* [4] sowie verschiedene Germacrolide (*Montanoa* [6], *Podanthus* [7] und *Zexmenia* [8]) und verschiedene andere Sesquiterpene, insbesondere bei *Verbesina*-Arten [9].

Aus der Gattung *Podachaenium* sind bisher noch keine Vertreter näher untersucht worden. Die Wurzeln von *P. eminens* enthalten das Pentainen 1 [1], die Thiophene 2 und 3 [1], das Triindien 4 [1] sowie Thymolmethylether (5) und ein neues Benzofuran-Derivat, dem auf Grund der spektroskopischen Daten die Konstitution 6 zukommen muß. Die Wasserabspaltung liefert entsprechend das bekannte Keton 7 [10].



* 107. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate', 106. Mitt. Bohlmann, F., Suwita, A., Natsu, A., Czerson, H. und Suwita, A. (1977) *Chem. Ber.* im Druck.



Die oberirdischen Teile enthalten Spuren 1, die Kohlenwasserstoffe 8–11, das Triterpen 12, das Lacton 13, Abienol (16), Zaluzanin D (14), Zaluzanin C (15) und vier weitere Lactone, deren Konstitution durch ^1H -NMR- und Massenspektren geklärt werden. Es handelt sich um die Guajanolide 17–20. In allen Fällen sind es Derivate vom Zaluzanin-Typ. Für die Struktur von 17 spricht eindeutig das Signal für eine Methylgruppe an einer Doppelbindung ($s(\text{br})\delta = 1.80$) und das Dublett für das 6-H bei 4.65 ($J = 11$ Hz). Auch bei 18 zeigt das NMR-Spektrum sofort, daß das 7-H fehlen muß. Entsprechend beobachtet man für das 6-H ein Dublett bei 4.05 ($J = 9$). Alle übrigen Signale sind weitgehend 1. Ordnung interpretierbar. Bei 19 handelt es sich um ein Dihydroderivat von 18. Entsprechend erhält man 19 durch Boranat-Reduktion von 18. Dieses bestätigt gleichzeitig die α -Konfiguration der 11-Methylgruppe, da wegen der α -ständigen OH-Gruppe den Angriff des Boranats nur von der β -Seite erfolgen sollte. 20 wurde erst nach Acetylierung rein erhalten. Die NMR-Daten

sind nur mit der angegebenen Konstitution vereinbar. Durch Messungen unter Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$, sowie durch systematische Entkopplungen wurden alle Zuordnungen weiter gesichert (s. Tabelle 1).

Überblickt man die isolierten Inhaltsstoffe, so fällt auf, daß hier nur Guajanolide vorkommen, die bisher nicht aus Vertretern der Subtribus Verbesinae isoliert wurden. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob diesem Befund eine chemotaxonomische Bedeutung zukommt, da ähnliche Lactone bei Compositen relativ häufig vorkommen. Die isolierten Acetylenverbindungen sind nicht besonders charakteristisch, sie kommen auch in vielen anderen Gattungen der Tribus Heliantheae vor.

EXPERIMENTELLES

IR: CCl_4 ; ^1H -NMR: Bruker WH 270, δ -Werte, TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Ellmer Polarimeter, CHCl_3 . Die

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von 17–19 und 21 (CDCl_3 , δ -Werte, 270 MHz, TMS als innerer Standard)

	17	18	+ Eu(fod) $_3^*$	19 (CCl_4) 100 MHz	21
1 α -H	ddd 2.84	ddd 3.17	ddd 3.78	m 2.85	m 3.10
2-H	m 2.01	m 1.95	m 2.25	m 1.9	m 2.0
3-H	m 2.5	t(br) 2.51	t 2.78	} m 2.5	m 2.93
5 α -H	dd(br) 2.92	dd(br) 3.12	dd 4.38		m 3.10
6 β -H	d(br) 4.65	d 4.05	d 5.80	} d 3.96	d 4.72
8 α -H	m 1.87	dd 1.56	ddd 2.64		m 1.88
8 β -H	ddd 2.25	ddd 2.28	ddd 3.24	} m 2.5	ddd 2.27
9 α -H	} m 2.5	} dd 2.42	ddd 3.07		m 2.58
9 β -H			ddd 2.91		
13-H		s 6.28	s 8.74	} d 1.12	} s 4.78
13'-H	s(br) 1.80	s 5.82	s 6.94		
14-H	s(br) 4.94	s(br) 4.80	s 5.30	s(br) 4.78	s(br) 4.95
14'-H	s(br) 4.96	s(br) 4.93	s 5.16	s(br) 4.65	s(br) 4.99
15-H	s(br) 5.20	ddd 5.22	s(br) 5.94	s(br) 5.05	s(br) 5.20
15'-H	ddd 5.12	ddd 5.06	s(br) 5.27	s(br) 4.90	s(br) 5.13
OAc	—	—	—	—	s 2.08

* ca 0.3 Äquivalente bezogen auf 18.

J (Hz): 1 α , 2 α = 3; 1 α , 2 β = 9; 1 α , 5 α = 9; 2,3 = 7.5; 3,15 = 1.5; 5,6 = 9; 5,15 = 1.5; 8 α , 8 β = 13; 8 α , 9 α = 4; 8 α , 9 β = 11; 8 β , 9 β = 4; 19: 11,13 = 7.

lufttrockenen Pflanzenteile (gesammelt in Guatemala von Dr. R. King, Herbar Nr. 7119) wurden zerkleinert und mit Et₂O-Petrol (1:2) extrahiert (RT). Die erhaltenen Extrakte trennte man zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und anschließend durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Et₂O-Petrol (=E-P)-Gemische.

300 g Wurzeln ergaben ca 0.1 mg 1, 2 mg 2, 10 mg 3, 1 mg 4, 160 mg 5 und 20 mg 6 (E-P 2:1). 360 g oberirdische Teile lieferten Spuren von 1, 120 mg 8-11 (Verb. ca 8:3:1:1), 50 mg 12, 15 mg 13, 80 mg 14, 100 mg 15, 25 mg 17 (E-P 1:1), 300 mg 18 (E), 30 mg 19 (E) und 30 mg 20 (E).

5-Acetyl-2-[2'-hydroxy-isopropyl]-benzofuran (6). Farblose Kristalle aus Et₂O-Petrol, Schmp. 73°. IR: OH 3610; PhCO 1685, 1610, 1590 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 218.095 (35%) (ber. für C₁₃H₁₄O₃ 218.094); —CH₃ 203 (100); H₂O 200 (5); 200 —CH₃ 185 (11). 10 mg 6 erwärmte man in 2 ml Benzol 3 hr mit 5 mg p-Toluolsulfonsäure. Nach DC (E-P 1:3) erhielt man 7 mg 7, identisch mit authentischem Material.

11,13-Dihydro-7,11-dehydro-3-desoxy-zaluzanin C (17). Farblose Kristalle aus Et₂O-Petrol, Schmp. 108°. IR: γ-Lacton 1765; C=CH₂ 1670, 1640, 900 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 230.131 (37%) (ber. für C₁₅H₁₈O₂ 230.131); —CH₃ 215 (17); C₇H₇⁺ 91 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+48} \frac{578}{+50} \frac{546}{+58} \frac{436}{+101} \frac{365}{+165} \text{ nm} (c = 2.0)$$

7α-Hydroxy-3-desoxy-zaluzanin C (18). Farblose Kristalle aus Et₂O-Petrol Schmp. 128°. IR: OH 3600; Methylenlacton 1765, 1640; C=CH₂ 3080, 900 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 246.125 (17%) (ber. für C₁₅H₁₈O₃ 246.126); —H₂O 228(67); 228 —CH₃ 213 (12); 228 —CO 200 (37); 228 —CHO 199 (40); 200 —CH₃ 185 (18); 200 —CHO 171 (23); C₃H₃⁺ 43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+69} \frac{578}{+71} \frac{546}{+81} \frac{436}{+137} \text{ nm} (c = 1.7)$$

20 mg 18 in 2 ml MeOH gaben mit 10 mg NaBH₄ 15 mg 19, identisch mit natürlichem Material.

7α-Hydroxy-3-desoxy-11β,13-dihydro-zaluzanin C (19). Schmp. 142-43°, IR: OH 3600; Lacton 1770; C=CH₂ 3080, 1640, 900 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 248 (1%) (ber. für C₁₅H₁₈O₂ 230.131); —CHO 201 (17); C₃H₃⁺ 43 (100). $[\alpha]_{24}^{25} = +60^\circ$ (C = 0.8).

13-Acetoxy-11,13-dihydro-7,11-dehydro-3-desoxyzaluzanin C (21). 30 mg des rohen Lactons 20 wurden mit Acetanhydrid und Py durch 12 h Stehen bei RT acetyliert. Nach DC (E-P 2:1)

erhielt man 25 mg 21 farbloses Öl. IR: Lacton 1765; OAc 1740, 1225; C=CH₂ 3080, 1640, 900 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 288.136 (9%) (ber. für C₁₇H₂₀O₄ 288.136); —H₂C=C=O 246 (12); —AcOH 288 (100); 228 —CO 200 (38); 228 —CHO 199 (37).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+26} \frac{578}{+27} \frac{546}{+31} \frac{436}{+56} \text{ nm} (c = 1.2)$$

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

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes* Academic Press, London.
2. Caballero, Y. und Walles, F. (1970) *Bol. Inst. Quím. Univ. Nac. Auton. Mex.* 22, 79.
3. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* 16, im Druck.
4. Bohlmann, F. unveröffentlicht.
5. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Phytochemistry* 15, 1310.
6. Geissman, T. A. und Griffin, T. S. (1971) *Rev. Latinoamer. Quím.* 2, 81.
7. Gnecco, S., Poyser, J., Silva, M., Sammes, P. und Tylor, T. (1973) *Phytochemistry* 12, 2469.
8. Herz, W. und Subramaniam, P. S. (1972) *Phytochemistry* 11, 1101; Fusukawa, H., Lee, K. H., Shingu, T., Meck, R. und Piantadosi, C. (1973) *J. Org. Chem.* 38, 1722; Ortega, A., Varrgas, C., Guerrero, C. und Romo de Vivar, A. (1973) *Rev. Latinoamer. Quím.* 4, 1.
9. Guerrero, C., Martinez, M., Diaz, E. und Romo de Vivar (1975) *Rev. Latinoamer. Quím.* 6, 53; Vernon, G. und Chan, W. (1975) *Phytochemistry* 14, 583; Box, V., Chan, W. und Taylor, D. (1971) *Tetrahedron Letters* 4371; Gardner, P. D., Park, G. J. und Albers, C. (1961) *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1512.
10. Bonner, W. A. (1961) *Tetrahedron Letters* 417.
11. Mathur, S. B., Hiremath, S. V., Kulkarni, G. H., Kelkar, G. R. und Bhattacharyya, S. C. (1965) *Tetrahedron* 21, 3575.
12. Romo de Vivar, A., Cabrera, A., Ortega, A. und Romo, J. (1967) *Tetrahedron* 23, 3803.
13. Pigulevskii, G. V., Kostenko, V. G. und Kostenko, L. D. (1961) *Zhur. Obshchei Khim.* 31, 310.