

NEUE GUAJANOLIDE AUS LASTHENIA-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

(Eingegangen am 20. Juni 1978)

Key Word Index—*Lasthenia chrysostoma; L. coronaria; Compositae; new guajanolides; new bisabolone derivatives*

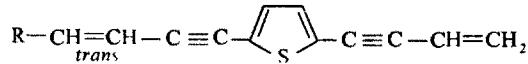
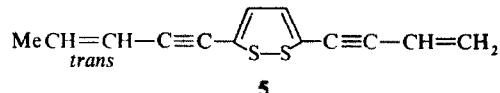
Abstract—The investigation of two species of *Lasthenia* afforded two new guajanolides and a new bisabolone derivative, in addition to already known compounds. The presence of an eremophilic acid in these plants is remarkable. The results are discussed chemotaxonically, since the tribal position of this genus is still debated.

EINLEITUNG

Die Stellung der Gattung *Lasthenia* (*Baeria*) ist aus botanischer Sicht problematisch, da die Tribus Helenieae nicht mehr als solche bestehen bleiben soll [1]. Die Eingliederung in die Subtribus Eriophyllinae in die Tribus Senecioneae wird von B. Turner [1] vorgeschlagen. Die bisherigen Ergebnisse über Inhaltsstoffe von Vertretern der Gattung *Lasthenia* geben jedoch keine Anhaltspunkte für eine Eingruppierung in die Tribus Senecioneae. Die beobachteten Acetylenverbindungen [2] würden eher für eine Überführung in die Tribus Heliantheae sprechen. Das gilt auch für die beobachteten Chalkone und Aurone [3], die sonst nur in Vertretern der Subtribus Coreopsidinae gefunden werden. Daneben hat man aus einer Art Euparin-Derivate [4] sowie aus verschiedenen Arten Flavone isoliert [3, 5]. Wir haben jetzt erneut zwei Arten näher untersucht und neben bereits bekannten Verbindungen zwei neue Guajanolide und ein Bisabolon-Derivat isoliert.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die erneute Untersuchung der Wurzeln von *Baeria* (= *Lasthenia* *chrysostoma* und *B. coronaria*) ergibt neben den schon früher isolierten Thiophenen 1-4 (2) die Dithioverbindung 5 (2). Die oberirdischen Teile von *B. chrysostoma* ergeben neben 8 und 9 die kürzlich isolierte Eremophilensäure 10 [7] sowie einen Ketoester, dem aufgrund der Summenformel und den ¹H-NMR-Daten (s. Tabelle 1) die Konstitution 11 zukommt. Da die absolute Konfiguration des Bisabolons bekannt ist [6], dürfte der ebenfalls linksdrehende Ester die angegebene besitzen. Die relative Stellung der Estergruppe ergibt sich eindeutig aus der tiefen Lage des Signals für 10-H. Die polareren Fraktionen liefern schließlich noch ein Guajanolid, dem die Konstitution 12 zukommen dürfte. Zur Klärung der Konfigurationen haben wir intensive Doppelresonanz-Experimente durchgeführt. Auf diese Weise gelingt es, alle Signale zuzuordnen (s. Tabelle 2). Für die relative Konfiguration an C-5-C-7 sprechen eindeutig die für 6-H beobachteten Kopplungen ($J_{5\alpha, 6\beta} = J_{6\beta, 7\alpha} = 10$ Hz). Die relative Stellung der Acetoxy- und des Lactonzuerstoffs ergibt sich aus der chemischen Verschiebung der entsprechenden Signale. Ein Vergleich mit vielen Lactonen bekannter Konstitution zeigt ein-

1 R = Me 2 R = CH₂OH 3 R = CH₂OAc 4 R = CHO

5



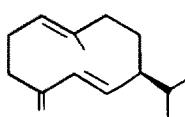
trans, trans

6

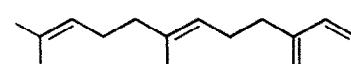


trans, trans

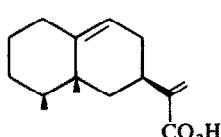
7



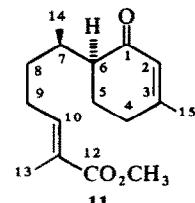
8



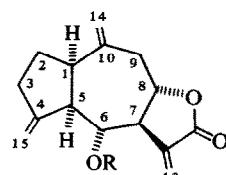
9



10



11

12 R = Ac
13 R = COCHMe₂

*157. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 156. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Chem. Ber.* (im Druck).

deutig, daß das Signal des Protons, das an dem C-Atom steht, das die Estergruppe trägt, stets bei tieferen Feldern liegt als das des Lacton-Protons. Für die α -Konfiguration an C-8 sprechen die beobachteten Kopplungen für $J_{8\alpha,9\alpha}$ und $J_{8\alpha,9\beta}$, die bei 8 β -Konfigurationen wie Modell-Betrachtungen zeigen, sich stärker unterscheiden sollten. Die beobachteten Kopplungen sind mit den am Modell zu erkennenden Winkel gut vereinbar. Das gilt auch für die Konfiguration an C-1. Wir möchten den dem Acetat zugrunde liegenden Alkohol Chrysostomalid nennen.

Die oberirdischen Teile von *B. coronaria* enthalten ebenfalls **8–12** sowie das Chrysostomalid-isobutyrat (**13**), wie aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten zu ersehen ist (s. Tabelle 2).

Überblickt man die jetzt vorliegenden Ergebnisse über die Inhaltsstoffe dieser Gattung, so erkennt man, daß neben Hinweisen auf gewisse Beziehungen zu der Subtribus Coreopsidinae aufgrund der Acetylenverbindungen und Chalkone weitere Hinweise auf Beziehungen zu den Gattungen *Gaillardia*, *Helenium* und anderen Gattungen der ehemaligen Tribus Heleniumae erkennen lassen. Auch dort sind Guajanolide häufiger zu beobachten. Das Vorkommen von **10** könnte jedoch auch als Hinweis auf Beziehungen zu der Tribus Senecioneae gewertet werden. Das gemeinsame Vorkommen von Dithiooverbindungen vom Typ **5** bei *Baeria* und *Eriophyllum* könnte so gedeutet werden, daß für die Gattung *Lasthenia* (= *Baeria*) eine Eingruppierung in die Subtribus Eriophyllinae vertretbar wäre, wenn man diese Gruppe, zwischen den Coreopsidinae und der Tribus Senecioneae ansiedelt. Zweifellos müssen jedoch weitere Arten aus diesem Problemkreis auf ihre Inhaltsstoffe untersucht werden.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **11** (270 MHz, CDCl_3 , TMS als innerer Standard, δ -Werte)

2-H	<i>q</i> 5.87	9-H	<i>m</i> 2.21
4-H	<i>m</i> 2.32	10-H	<i>tq</i> 6.77
5 α -H	<i>m</i> 1.95	13-H	<i>d</i> 1.94
5 β -H	<i>ddd</i> 1.79	14-H	<i>d</i> 0.83
6-H	<i>ddd</i> 2.15	15-H	<i>d</i> 1.82
7-H	<i>dtq</i> 2.37	OCH ₃	<i>s</i> 3.83
8-H	<i>m</i> 1.39		

J(Hz): 1,15 = 1.3; 5 α ,5 β = 12; 5 α ,6 = 3.5; 5 β ,6 = 11; 6,7 = 3.5; 7,14 = 7; 9,10 = 7; 10,13 = 1.5.

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **12** und **13**

	12	13	12	13
1 α -H	<i>ddd(br)</i> 2.87	<i>m</i> 2.85	9 α -H	<i>dd</i> 2.77
2-H		<i>m</i> 1.93	9 β -H	<i>dd</i> 2.64
3 α -H	<i>d(br)</i> 2.49	<i>m</i> 2.45	13-H	<i>dd</i> 6.28
3 β -H	<i>ddd(br)</i> 2.29		13'-H	<i>dd</i> 5.70
5 α -H	<i>d(br)</i> 2.66		14-H	<i>dd</i> 5.07
6 β -H	<i>dd</i> 4.87	<i>dd</i> 4.81	14'-H	<i>s(br)</i> 5.03
7 α -H	<i>ddd</i> 3.16	<i>ddd</i> 3.19	15-H	<i>s(br)</i> 4.95
8 β -H		<i>ddd</i> 4.61	OCOR	<i>s</i> 1.98
				<i>qq</i> 2.45
				<i>d</i> 1.11
				<i>d</i> 1.10

J(Hz): 1 α ,2 α = 7; 1 α ,2 β = 10; 1 α ,5 α ~ 7.5; 1 α ,14 = 1; 2 α ,3 α = 9; 2 α ,3 β = 9; 2 β ,3 α ~ 3.; 2 β ,3 β = 9; 3 α ,3 β = 18; 5 α ,6 β = 6 β ,7 α = 10; 7 α ,8 β = 7; 7 α ,13 = 1.5; 8 β ,9 α = 8; 8 β ,9 β = 5.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether-Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC(SiO_2 , Akt. St. II) und anschließend weiter durch DC (SiO_2 , GF 254). Als Laufmittel dienten Ether-Petrol (=E/PE)-Gemische. Bereits bekannte Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der IR-, UV- und NMR-Spektren mit denen authentischer Proben.

Baeria chrysostoma Fisch. et Mey. (*angebaut aus Samen vom Bot. Garten Basel, Herbar Nr. 77/951*). 50 g Wurzeln ergaben neben den früher isolierten Verbindungen 1 mg **5**, während 250 g oberirdische Teile 10 mg **8**, 15 mg **9**, 0.2 mg **7**, 10 mg **10**, 1 mg **6**, 50 mg **11** (E/PE 1:3) und 14 mg **12** (E/PE 1:1) lieferten.

Baeria coronaria A. Gray (*angebaut aus Samen vom Bot. Garten Chelsea, Herbar Nr. 77/950*). 60 g Wurzeln ergaben neben den früher isolierten Verbindungen 1 mg **5**, während 200 g oberirdische Teile 5 mg **8**, 8 mg **9**, 5 mg **11**, 60 mg **10**, 8 mg **13** (E/PE 1:1) und 5 mg **12** lieferten.

Bisabol-1-on-13-säuremethylester (**11**). Farbloses Öl, IR: $\text{C}=\text{CO}_2\text{R}$ 1720; $\text{C}=\text{C}-\text{CO}$ 1670 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 264.173 (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$ 264.173) (5%); $-\text{CH}_3\text{OH}$ 232(4); $-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ 110(100); 110 $-\text{CH}_3$ 95(47).

$$[\alpha]_{22}^2 = \frac{589}{-14.0} \quad \frac{578}{-14.7} \quad \frac{546}{-17.3} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-38.1} \quad (c = 3.9).$$

Chrysostomalidacetat (**12**). Farblose Kristalle, Schmp. 129° (Ether-Petrol); IR: Lacton 1780; OAc 1750, 1235 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 288.126 (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 288.136) (5%); $-\text{AcOH}$ 228(56), 228 $-\text{CO}$ 200(23); 228 $-\text{CHO}$ 199(15); H_3CCO^+ 43(100).

$$[\alpha]_{22}^2 = \frac{589}{+7} \quad \frac{578}{+7} \quad \frac{546}{+8} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+15} \quad (c = 0.1).$$

Chrysostomalidisobutyrat (**13**). Farblose Kristalle, Schmp. 104° (Petrol), IR: Lacton 1780; CO_2R 1740 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 316.168 (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 316.168) (7%); $-\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 228 (100); 228 $-\text{CO}$ 200(17); 228 $-\text{CHO}$ 199(15); $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$ 71(82); 71 $-\text{CO}$ 43(95).

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

LITERATUR

- Turner, B. und Powell, A. M. (1977) *The Biology and Chemistry of Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. L. eds.) pp. 697–738. Academic Press, London.
- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) in *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
- Bohm, B. A., Saleh, N. A. M. und Ornduff, R. (1974) *Am. J. Botany* **61**, 551; Ornduff, R., Bohm, B. A. und Saleh, N. A. M. (1974) *Biochem. Syst.* **1**, 147; Saleh, N. A. M., Bohn, B. A. und Ornduff, R. (1971) *Phytochemistry* **10**, 611.
- Alertsen, A. R., Anthonsen, T., Rahnes, E. und N. A. Sørensen (1971) *Acta Chem. Scand.* **25**, 1919.
- Shimokuriyama, M. und Geissman, T. (1960) *J. Org. Chem.* **25**, 1956.
- Kreiser, W. (1976, Habilitationsschrift, T. U. Braunschweig); Bohlmann, F., Zdero, C. und Schönweiß, S. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 3366.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1595.