

NEUE FARNESOLDERIVATE AUS *TANACETUM ODESSANUM**

FERDINAND BOHLMANN und KARL-HEINZ KNOLL

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

(Eingegangen am 23 Juli 1977)

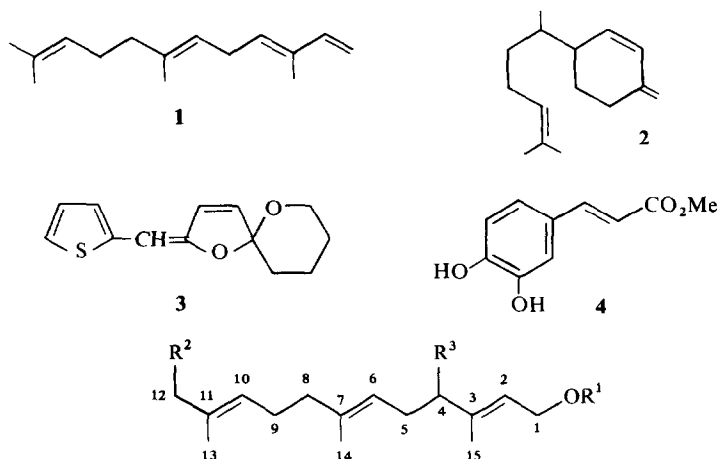
Key Word Index—*Tanacetum odessanum*; Compositae; new farnesol derivatives; sesquiterpene alcohols.

Die Wurzeln von *Tanacetum odessanum* (Klok.) Tzvel. (Tribus Anthemideae, Compositae) enthalten neben β -Farnesen (1) auch Sesquiphellandren (2) das Thiophenderivat 3 [1] und Kaffeesäuremethylester (4). Die oberirdischen Teile enthalten neben Farnesol (5) ein Diacetat, dem auf Grund der spektroskopischen Daten die Struktur 6 zukommt. Die Reduktion mit Alanat liefert entsprechend das Diol 7. Die 12-Stellung der

zweiten Acetoxygruppe wird durch die Verschiebung des Signals für 12-H beim Übergang zum Alkohol gestützt. Ausserdem isoliert man einen Oxyester, dem offenbar die Struktur eines 4-Hydroxyfarnesolacetats (8) zukommt (s. Tabelle 1). Für die Stellung der OH-Gruppen spricht das im Massenspektrum beobachtete Fragment $C_{10}H_{18}$, das wahrscheinlich durch cyclische Fragmentierung gebildet wird. Jedenfalls kommt damit keine O-Funktion an C-5-C-12 in Betracht. Oxydation mit Chromsäure-Pyridin liefert entsprechend das Keton 9. Ferner isoliert man die Pyrethrine 10 und 11, die auch aus anderen Vertretern der *Chrysanthemum*-Gruppe isoliert wurden [2].

* 118. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate'.

117. Mitt.: Bohlmann, F. und Lonitz, M. (1977) *Chem. Ber.* 110 im Druck.



- 5: $R^1, R^2, R^3 = H$
 6: $R^1 = Ac, R^2 = OAc, R^3 = H$
 7: $R^1 = R^3 = H, R^2 = OH$
 8: $R^1 = Ac, R^2 = H, R^3 = OH$
 9: $R^1 = Ac, R^2 = H, R^3 = >O$

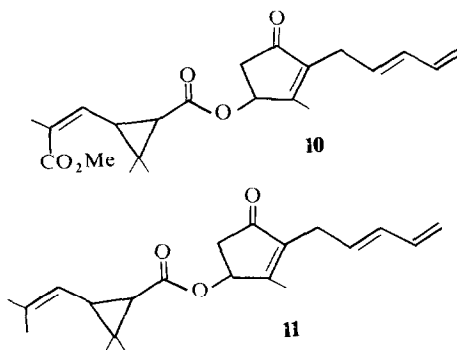


Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von 6-9 (CDCl_3 , δ -Werte, TMS als innerer Standard 270 MHz).

	6	7	8	9
1-H	<i>d</i> (br) 4.59	<i>d</i> (br) 4.17	<i>d</i> (br) 4.63	<i>d</i> (br) 4.82
2-H	<i>t</i> (br) 5.45	<i>t</i> (br) 5.41	<i>t</i> (br) 5.61	<i>t</i> (br) 6.21
4-H	<i>m</i> 2.0	<i>t</i> 2.14	<i>t</i> 4.02	—
5-H	<i>m</i> 2.0	<i>t</i> 2.06	<i>t</i> 2.28	<i>d</i> 3.44
6-H	<i>t</i> 5.11	<i>t</i> 5.12	<i>t</i> 5.10	<i>t</i> (br) 5.24
8-H	<i>m</i> 2.0	<i>t</i> 2.14	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.10
9-H	<i>m</i> 2.0	<i>t</i> 2.06	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.10
10-H	<i>t</i> 5.35	<i>t</i> 5.41	<i>t</i> 5.07	<i>t</i> 5.08
12-H	<i>s</i> 4.44	<i>s</i> 4.00	<i>s</i> (br) 1.71	<i>s</i> (br) 1.70
13-H	<i>s</i> (br) 1.57	<i>s</i> (br) 1.61	<i>s</i> (br) 1.59	<i>s</i> (br) 1.62
14-H	<i>s</i> (br) 1.68	<i>s</i> (br) 1.69	<i>s</i> (br) 1.68	<i>s</i> (br) 1.85
15-H	<i>s</i> (br) 1.62	<i>s</i> (br) 1.67	<i>s</i> (br) 1.62	<i>s</i> (br) 1.90
OAc	<i>s</i> 2.03		<i>s</i> 2.05	<i>s</i> 2.14
	<i>s</i> 2.05			

J (Hz): 1,2 = 5,6 = 9,10 = 4,5 = 7.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckmann IR 9, CCl_4 ; ^1H -NMR Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation. Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile (aus Samen vom Botanischen Garten Leningor) extrahierte man mit Et_2O -Petrol (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt.-St. II), wobei der Blattextrakt zunächst durch Digerieren mit MeOH von gesättigten Kohlenwasserstoffen befreit wurde. Die einzelnen Fraktionen trennte man weiter durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Et_2O -Petrol -Gemische. 1.4 kg Wurzeln ergaben 80 mg 1, 160 mg 2, 40 mg 3, 15 mg 4, während

7 kg oberirdische Teile 3 mg 5, 100 mg 6 Et_2O -Petrol, 1:10, 70 mg 8 (Et_2O -Petrol, 1:3), 10 mg 10 und 23 mg 11 lieferten.

12-Acetoxyfarnesolacetat (6). Farbloses Öl. IR: OAc 1740, 1230 cm^{-1} . MS: M^+ m/e ; $-\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 262.193 (3%), (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ 262.193); 262—AcOH 202 (6); 202— CH_3 187 (6); MeCO^+ 43 (100). 20 mg 6 im 2 ml absol. Et_2O versetzte man mit 20 mg LiAlH_4 . Nach Zusatz von verd. H_2SO_4 nahm man in Et_2O auf und reinigte durch DC (Et_2O -Petrol, 1:1). Man erhielt 12 mg 7, farbloses Öl. IR: OH 3620 cm^{-1} .

4-Hydroxyfarnesolacetat (8). Farbloses Öl. IR: OH 3620; OAc 1740, 1230 cm^{-1} . MS: M^+ m/e ; $-\text{H}_2\text{O}$ 262.193 (0.2%) (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ 262.193); $-\text{AcOH}$ 220 (0.5); 262—AcOH 202 (0.6); 138.141 (12) (ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ 138.141); $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ 83 (100); MeCO^+ 43 (42).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+12.6} + \frac{578}{+13.8} + \frac{546}{+16.7} \quad (c = 1.0)$$

20 mg 8 in 3 ml CH_2Cl_2 rührte man 12 hr mit 100 mg Chromsäure-Pyridin-Komplex. Nach DC (Et_2O -Petrol, 1:3) erhielt man 10 mg 9, farbloses Öl. IR: OAc 1740, 1230; $\text{C}=\text{C}$ CO 1690 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 278 (4%), $-\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 236 (2); $-\text{AcOH}$ 218 (5); 218— C_5H_9 149 (6); $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ 83 (100); MeCO^+ 43 (49).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die stete Förderung der Arbeiten.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Bornowski, H. und Schönowsky, H. (1962) *Chem. Ber.* **95**, 1733.
2. Godin, P. J., Sleeman, R. J., Snarey, M. und Thain, E. M. (1964) *Chem. Ind. (London)* **9**, 371

Phytochemistry, 1978, Vol. 17, pp 320-322 Pergamon Press Printed in England

8 β -HYDROXYFRUTICOLONE, A DITERPENOID FROM *TEUCRIUM FRUTICANS*

GIUSEPPE SAVONA*, SALVATORE PASSANNANTI*, MARIA PIA PATERNOSTRO*, FRANCO PIOZZI*, JAMES R. HANSON† and MICHAEL SIVERNS†

*Istituto di Chimica Organica, Università di Palermo, Via Archirafi, Palermo Italy, †School of Molecular Sciences, University of Sussex, Brighton, Sussex, BN1 9QJ, U.K.

(Received 12 August 1977)

Key Word Index—*Teucrium fruticans*; Labiatae; diterpenoid; clerodane; fruticolone

Examination [1-3] of *Teucrium* species has led to the isolation of a number of clerodane diterpenoids. Recently we have described [4] the isolation and structures of fruticolone and isofruticolone (1 and 2) from *T. fruticans*. In continuation of this work, we have isolated a new diterpenoid, 8 β -hydroxyfruticolone, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7$, from the more polar fractions. The 8 β -hydroxyfruticolone slowly decomposed to form an $\alpha\beta$ -unsaturated ketone (4). However it could be oxidized to a more stable crystalline diketone (5), $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_7$. The IR absorption and ^1H NMR spectra of 8 β -hydroxyfruticolone (3) together with the ^{13}C NMR spectra of the unsaturated ketone (4) and the diketone (5), revealed the nature of the

oxygen functions. Thus 8 β -hydroxyfruticolone ($\nu_{\max}$ 3450, 1735 (br), 875 cm^{-1}) contained a secondary (δ_{H} 4.42) and a tertiary ($\delta^{13}\text{C}_{\text{diketone}}$ 80.2 (s)) hydroxyl group together with an acetoxy (δ_{H} 2.00; $\delta^{13}\text{C}_{\text{diketone}}$ 20.6 and 170.2) group. Since the oxidation product (8 β -hydroxyfruticolone-2H) showed two cyclohexanone ^{13}C NMR resonances ($\delta^{13}\text{C}$ 203.8 and 208.0), the parent compound must possess a cyclohexanone. The remaining oxygen atoms were contained in a terminal epoxide (δ_{H} 2.26, 3.37, J 5 Hz; $\delta^{13}\text{C}_{\text{diketone}}$ 59.3 (s), 52.1 (t)) and a β -substituted furan ring (δ_{H} 6.20, 7.71 and 7.34; $\delta^{13}\text{C}_{\text{diketone}}$ 110.8 (d), 125.3 (s), 138.4 (d), 142.6 (d)). In addition the ^1H NMR spectrum contained signals