

ÜBER NEUE CHROMENE UND ANDERE INHALTSSTOFFE VON *LAGASCEA RIGIDA*

FERDINAND BOHLMANN und JASMIN JAKUPOVIC

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

(Eingegangen am Januar 1978)

Key Word Index—*Lagascea rigida*; Compositae; new chromanone derivative; new chromenes.

Aus der Gattung *Lagascea* (Tribus Heliantheae, Subtribus Verbesininae) ist bisher nur *Lagascea mollis* chemisch untersucht worden. Wie bei anderen Vertretern dieser Tribus wurde das weitverbreitete Pentainen 1 und Dehydrofalcarnin gefunden [1]. Die Wurzeln von *L. rigida* (Cav.) Stuessy enthalten neben 1 und 2 die bereits bekannten von *p*-Hydroxyacetophenon abgeleiteten Derivate 3–5, 9–11, die Kauren-Derivate 12–14 und das Lacton 15. Daneben isoliert man ein Keton, dem nach den spektroskopischen Daten die Konstitution 16 zukommt (s. Tabelle 1). Weiterhin erhält man die Chromene 6–8, deren ¹H-NMR-Daten (s. Tabelle 1) ebenfalls

eindeutig auf ihre Konstitution schließen lassen. 6 und 7 sind Derivate des Ripariochromens B [5]. Schließlich isoliert man in geringer Menge ein Flavan-Derivat, dem wahrscheinlich die Konstitution 17 zukommt, wobei die absolute Konfiguration offen ist. Aus Substanzmangel war jedoch eine eindeutige Klärung der Stellung der Methoxygruppe nicht möglich. Die oberirdischen Teile enthalten ebenfalls 5, 9, 12 und 13. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, welche Verbindungstypen für die Gattung charakteristisch sind. Nur die Diterpene sind bisher auch in anderen Vertretern der Subtribus Vernoninae gefunden worden, während *p*-Hydroxy-

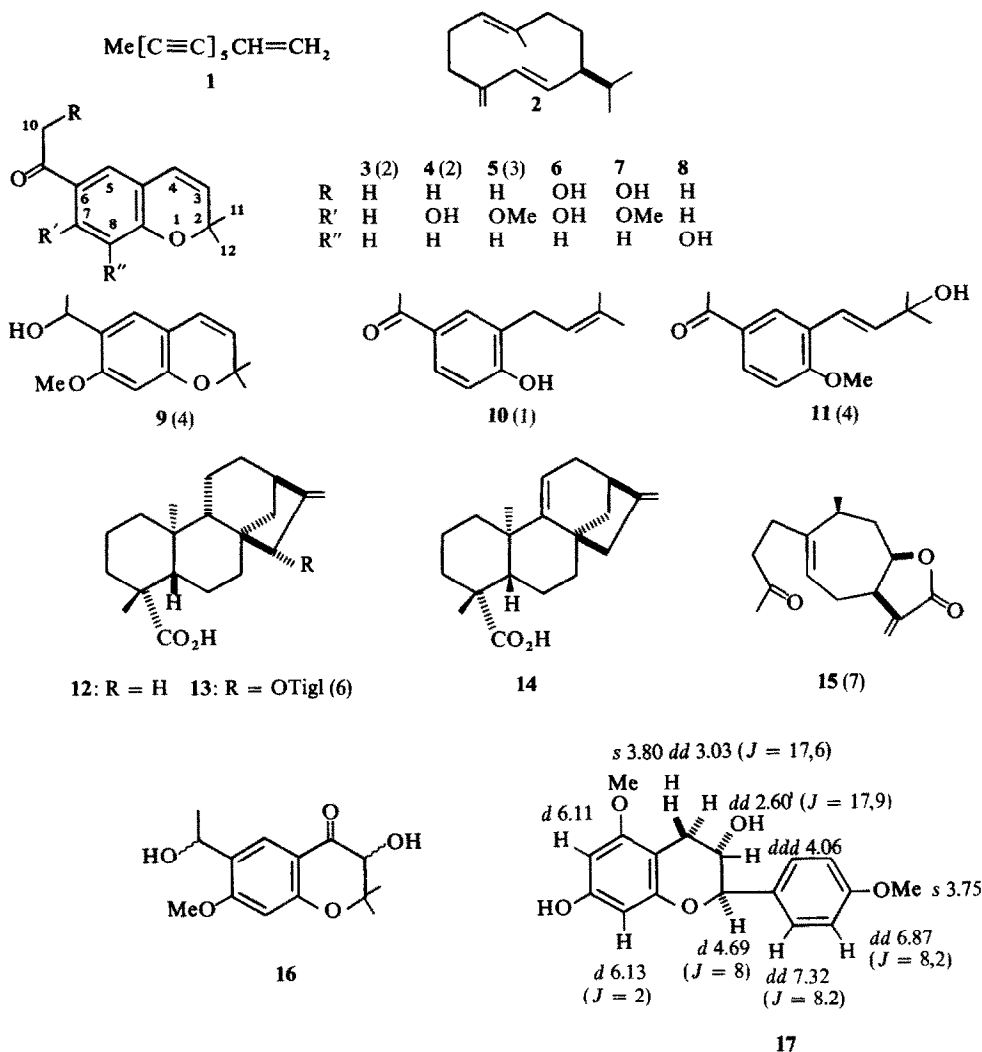


Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **6–8** und **16** (270 MHz, CDCl_3 , δ -Werte)

	6	7	8	16
3-H	<i>d</i> 5.61	<i>d</i> 5.51	<i>d</i> 5.68	<i>d</i> 4.35
4-H	<i>d</i> 6.27	<i>d</i> 6.30	<i>d</i> 6.32	—
5-H	<i>s</i> 7.11	<i>s</i> 7.73	<i>d</i> 7.43	<i>s</i> 7.82
7-H	—	—	<i>d</i> 7.26	—
8-H	<i>s</i> 6.38	<i>s</i> 6.35	—	<i>s</i> 6.40
9-H	—	—	—	<i>q</i> (<i>br</i>) 5.05
10-H	<i>d</i> 4.79	<i>d</i> 4.64	<i>s</i> 2.52	<i>d</i> 1.51
11,12-H	<i>s</i> 1.46	<i>s</i> 1.44	<i>s</i> 1.49	<i>s</i> 1.64
OCH_3	—	<i>s</i> 3.86	—	<i>s</i> 3.90
OH	11.86	—	<i>s</i> 7.75	<i>d</i> 3.79

$J(\text{Hz})$: 3,4 = 9.5; 6/7: 10, OH = 4; **8**: 5,7 = 2; **16**: 9,10 = 7; 3, OH = 2.5.

acetophenon-Derivate eher für die nächste Subtribus Helianthinae typisch sind, wo ebenfalls Kaurensäure-Derivate häufig vorkommen.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9 (CCl_4); $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270, CDCl_3 ; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile (Herbar Nr. RMK 7347) extrahierte man mit Et_2O -Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst durch SC (Si gel, Akt.-St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel, GF 254). 350 g Wurzeln ergaben Spuren von **1**, 280 mg **2**, 700 mg **12** und **14** (ca 2:1). 50 mg **13**, 2 mg **3**, 2 mg **4**, 3 mg **5**, 10 mg **8** (Et_2O -Petrol 1:1), 35 mg **7** (Et_2O -Petrol 1:1), 30 mg **6** (Et_2O), 60 mg **9**, 3 mg **10**, 7 mg **11**, 15 mg **15**, 5 mg **16** (Et_2O) und 3 mg **17**. 65 g oberirdische Teile lieferten 20 mg **12**, 15 mg **13**, 4 mg **9** und 1 mg **5**.

2-Hydroxy-7-methoxy-6-(1-hydroxyethyl)-2,3-dimethyl-chroman-4-on (**16**). Farbloses Öl, IR: OH 3610, 3480 (brückengebunden); PhCO 1685, 1612, 1575 cm^{-1} . UV (Et_2O) max: 314,

271 nm. MS: M^+ m/e 266.115 (28%) (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$, 266.115); $-\text{CH}_3$ 251 (33); $-(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{COH}$ 195 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-49} \quad \frac{578}{-51} \quad \frac{546}{-62} \quad \frac{436}{-156} \text{ nm} \quad (c = 0.21).$$

3 α ,7-Dihydroxy-5,4-dimethoxyflavan (**17**): Farbloses Öl, MS: M^+ m/e 302.115 (32%) ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$).

Desacetyl-ripariochromen B (**6**): Farbloses Öl, IR (CHCl_3): OH 3490; $\text{C}=\text{O}$ (brückengebunden) 1640; $\text{C}=\text{C}$ 1610; Aromat 1580 cm^{-1} UV (Et_2O) max: 340, 257 nm. MS: M^+ m/e 234.089 (42%) ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$); $-\text{CH}_3$ 219 (100); $-\text{OH}$ 217 (22); $-\text{CH}_2\text{OH}$ 203 (75); 219 $-\text{H}_2\text{O}$ 201 (81).

7-(O)-Methyl-desacetylripariochromen B (**7**): Farblose Kristalle aus Et_2O -Petrol, Schmp. 138°. IR: OH 3560; PhCO 1680, 1600; $\text{C}=\text{C}$ 1630 cm^{-1} . UV (Et_2O) max: 330, 255 nm. MS: M^+ m/e 248.105 (28%) ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$); $-\text{CH}_3$ 233 (40); $-\text{CH}_2\text{OH}$ 217 (100).

8-Hydroxy-6-acetyl-2,2-dimethylchromen (**8**): Farblose Kristalle aus Et_2O -Petrol, Schmp. 132°. IR: OH 3470; Ph 1655, 1605, 1560 cm^{-1} . UV (Et_2O) max: 255, 247 nm. MS: M^+ m/e 218.094 (27%) ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$); $-\text{CH}_3$ 203 (100).

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

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Arndt, C., Bornowski, H., Jastrow, H. und Kleine, K. M. (1962) *Chem. Ber.* **95**, 1320.
2. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1970) *Chem. Ber.* **103**, 90.
3. Bjeldanes, L. und Geissman, T. (1969) *Phytochemistry* **8**, 1293.
4. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1977) *Chem.* **110**, 295.
5. Anthonsen, T. (1969) *Acta Chem. Scand.* **23**, 3605.
6. Bohlmann, F., Zdero, C. und Mahanta, P. K. (1977) *Phytochemistry* **16**, 1073.
7. Rodriguez, E., Yoshioka, H. und Mabry, T. J. (1971) *Phytochemistry*, **10**, 1145; Bohlmann, F., Mahanta, P. K., Jakupovic, J., Rastogi, R. und Natsu, A. A. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1165.

NOVEL 7-PHENYLHEPTAN-3-ONES FROM THE FUNGUS *Phellinus tremulae*

KLAUS SERCK-HANSEN and CAMILLA WIKSTRÖM

Institute of Physiological Botany of the University of Uppsala, Sweden

(Received 27 February 1978)

Key Word Index—*Phellinus tremulae*; Hymenochaetaeaceae; fungitoxic excretion; oxidized phenylheptanes; new β -ketol: 5-hydroxy-7-phenylheptan-3-one; synthesis; 7-phenylheptan-3-one; 7-phenylheptan-3-ol.

Work in this Institute [1] has shown that a fungitoxic product can be isolated from decayed wood of European aspen (*Populus tremula* L.) infected by the widespread and economically important wood-rotting fungus *Phellinus tremulae* (Bond.) Bond. et Borisov. The product was obtained by extraction of the wood with acetone, followed by partition of the extracted material between water and petrol (b.p. 40–60°), and short-path distillation of the petrol residue at 0.5 Torr and 100°. The distillate, a

laevorotatory yellow oil with a woody smell, had an anti-biotic effect on certain saprophytic fungi usually found on aspen [1]. This effect may contribute to the solitary occurrence of *P. tremulae* in the stems of aspen [1, 2].

The IR spectrum of the distillate was quite different from the triglyceride spectrum of the non-toxic distillation residue, with strong absorption bands indicating the presence of hydroxyl (3450 cm^{-1}), carbonyl (1710 cm^{-1}) and phenyl (750 and 700 cm^{-1}) groups. Gas chromato-