

# NEUE GERANYL-CUMARIN-DERIVATE UND WEITERE INHALTSSTOFFE AUS DER TRIBUS MUTISIEAE\*

FERDINAND BOHLMANN, CHRISTA ZDERO und NGO LE VAN

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-100 Berlin 12, W. Germany

(Eingegangen am 7 Juni 1978)

**Key Word Index**—*Mutisia homoeantha*; *M. acuminata*; *Jungia herzogiana*; *Gerbera kraussii*; *G. ambigua*; *G. parva*; *Leibnitzia anandria*; Compositae; new 5-methyl coumarin derivatives; new phenolic sesquiterpene; new benzofurans; new chromene derivative.

**Abstract**—The investigation of further species of the tribe Mutisieae afforded in addition to already known compounds a new sesquiterpene derived from bisabolene, a new chromene, two benzofurans and two geranyl derivatives of typical coumarins. The chemotaxonomic importance of these compounds is discussed briefly.

## EINLEITUNG

In letzter Zeit haben wir aus der Tribus Mutisieae vor allem Vertreter der Subtribus Nassauviinae [1] und Gochnatiinae [2] untersucht. Aus der Subtribus Mutisiinae sind bisher erst einige südafrikanische *Gerbera*-Arten [3] und eine *Mutisia*-Art [4] untersucht worden, so daß noch kein klares Bild über mögliche Differenzierungen erkennbar ist. Wir haben jetzt zwei weitere *Mutisia*- und drei *Gerbera*-Arten sowie eine *Leibnitzia*- und eine weitere *Jungia*-Art untersucht. Neben bereits bekannten Verbindungen konnten dabei mehrere neue Substanzen isoliert werden, deren Konstitutionen teilweise chemotaxonomisch interessante Aspekte ergeben.

## DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die Wurzeln der in Bolivien heimischen *Mutisia homoeantha* enthalten wie *M. coccinea* [4] die Thiophen-Derivate 4–6. Daneben isoliert man zwei Sesquiterpene, das bekannte Phenol 7 und die bicyclische Verbindung 8, deren Konstitution eindeutig aus den spektroskopischen Daten zu entnehmen ist (s. Tabelle 1). Die gegenüber 7 veränderte Stellung der OH-Gruppe folgt aus der beobachteten Verschiebung der NMR-Signale beim Übergang in das Acetat sowie den dort feststellbaren Eu(fod)<sub>3</sub>-Shifts. 8 ist ein Isomeres des kürzlich aus einer *Jungia*-Art isolierten Phenols [4]. Wie bereits dort diskutiert, dürfte auch hier die Cyclisierung über eine Phenoloxidation verlaufen, wobei hier eine Alkylierung in *para*-Stellung und bei der *Jungia*-Art in *ortho*-Stellung erfolgt. Auf die absolute Konfiguration ist nur aus Analogie geschlossen worden.

Die oberirdischen Teile liefern lediglich 4 und 9. Die ebenfalls in Bolivien heimische *M. acuminata* ergab neben anderen, nicht identifizierten Triterpenen 10 und 11. Die Untersuchung von drei weiteren südafrikanischen *Gerbera*-Arten bestätigte das bereits früher beobachtete Bild dieser Gattung. *G. kraussii* enthält neben 2 und 3 zusätzlich den bisher nur aus *Berkheya*-Arten sowie aus

einer *Isocoma*-Art isolierten Kohlenwasserstoff 12 [5, 6] und ein neues Chromen-Derivat, dem die Konstitution 13 zukommen muß, wie aus den NMR-Daten zu entnehmen ist (s. Tabelle 2). Auch *G. ambigua* enthält 2 und 12, während *G. parva* neben 2 nur 17 lieferte. Die aus Samen angezogene *Leibnitzia anandria* (früher Sektion von *Gerbera*) ergibt neben 1, 2 und 16 zwei neue Benzofurane (14 und 15), die jedoch nicht getrennt werden konnten. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten (s. Tabelle 2) lassen trotzdem klar erkennen, daß es sich um Acetophenon-Derivate handelt, die wie die aus einer *Baccharis*-Art isolierten [7] eine ungewöhnliche Substitution aufweisen. Während normalerweise derartige Substanzen stets Derivate des *p*-Hydroxyacetophenon sind, haben wir es hier mit *meta*-substituierten Derivaten zu tun. Besonders die Isolierung von 12 aus zwei *Gerbera*-Arten ist evtl. bedeutungsvoll, denn sie könnte auf eine gewisse verwandtschaftliche Beziehung zur Gattung *Berkheya* hindeuten. Insgesamt ist offenbar auch die Gattung *Gerbera* bis auf das Vorkommen von 2, das in der Tribus sonst nicht beobachtet wird, chemisch nicht einheitlich. Auch Verbindungen vom Typ 13 sind relativ charakteristisch, wenn sie auch nicht in allen Arten beobachtet werden.

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 8 (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, TMS als innerer Standard)

	8	8-Acetat	Δ†
1-H	s 6.61	s. 6.81	0.18
4-H	s 6.81	s 6.90	0.20
7-H	ddq 3.21	ddq 3.25	0.03
8-H	1.93*	1.97*	0.01
9-H	ddd 3.97	ddd 4.02	0.04
10-H	dqq 5.13	dqq 5.14	0.01
12-H	d 1.74	d 1.76	0
13-H	d 1.78	d 1.79	0
14-H	d 1.20	d 1.22	0.01
15-H	s 2.20	s 2.13	0.20
OAc	--	s 2.31	0.37

\*168. Mitt in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 167. Mitt.: Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* 18, 95.

\*ABXY-Multipllett; †Δ-Werte nach Zusatz von ca 0.1 Äquivalenten Eu(fod)<sub>3</sub>; J(Hz): 7,8 = 7, 14 = 7; 8,9 = 9, 10 = 8; 10, 12 = 10, 13 = 1.

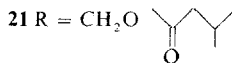
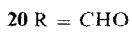
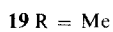
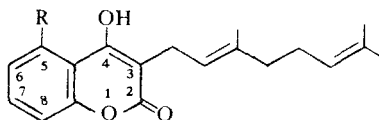
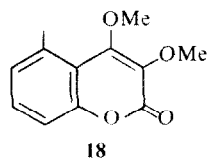
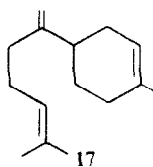
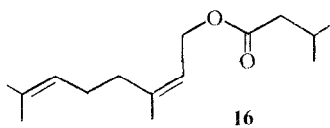
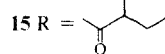
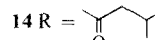
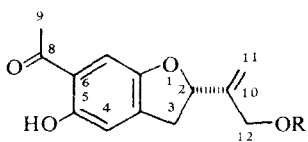
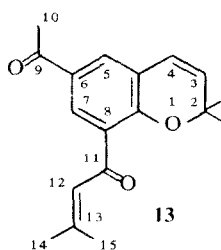
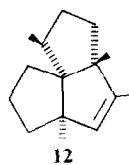
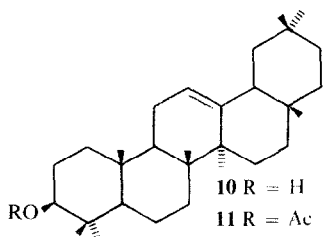
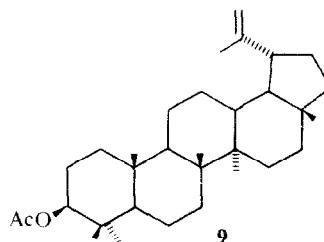
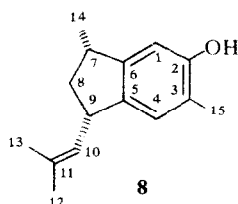
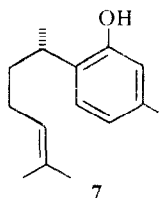
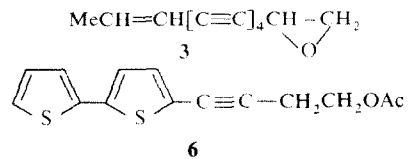
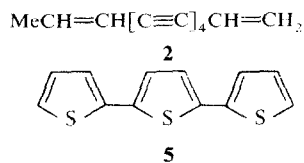
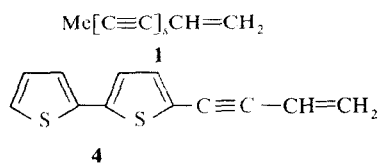


Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 13–15 (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

	13	$J$ (Hz)		14/15*	$J$ (Hz)
3-H	$d$ 5.73	3, 4 = 10	2-H	$dd$ 5.27	2, 3 = 9
4-H	$d$ 6.40	5, 7 = 2	3-H	$ddd$ 3.42	2, 3 = 8
5-H	$d$ 7.73		3-H	$ddd$ 3.17	3, 4 = 1
7-H	$d$ 8.08		4-H	$t$ 6.82	12, 12 = 13
10-H	$s$ 2.57		7-H	$s$ 7.07	
12-H	$qq$ 6.72	12, 14 = 1	9-H	$s$ 2.58	
14-H	$d$ 1.99	12, 15 = 1	11-H	$s(br)$ 5.35	
15-H	$d$ 2.24		11-H	$s(br)$ 5.27	
16, 17-H	$s$ 1.51		12-H	$d$ 4.65 $d$ 4.72	
			OH	$s$ 12.20	

\* $\text{OCOCH}_2\text{CHMe}_2$   $d$  2.19 (2H,  $J = 7$ );  $dqq$  2.08 (1H,  $J = 7, 7, 7$ );  $d$  0.94 (3H) und 0.95 (3H) ( $J = 7$ );  $\text{OCOCHMeCH}_2\text{Me}$   $tq$  2.39 (1H,  $J = 7, 7$ ),  $m$  1.6 (2H),  $t$  0.88 (3H,  $J = 7$ ),  $d$  1.14 (3H,  $J = 7$ ).

Tabelle 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 19 und 21 ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz)

	19	21*
6-H	$d(br)$ 7.15	$d(1r)$ 7.33
7-H	$dd$ 7.34	$dd$ 7.49
8-H	$d(br)$ 7.02	$d(br)$ 7.29
9-H	$s(br)$ 2.70	$s(br)$ 5.59
1-H	$d(br)$ 3.45	$d(br)$ 3.44
2-H	$t(br)$ 5.38	$t(br)$ 5.38
4, 5-H	$s(br)$ 2.17	$s(br)$ 2.15
6-H	$t(br)$ 5.06	$t(br)$ 5.08
8-H	$s(br)$ 1.62	$s(br)$ 1.62
9-H	$s(br)$ 1.69	$s(br)$ 1.70
10-H	$s(br)$ 1.86	$s(br)$ 1.86

\* $\text{OCOCH}_2\text{CHMe}_2$   $d$  2.30 (2H,  $J = 7$ ),  $m$  2.05 (2H),  $d$  0.99 (6H,  $J = 7$ ),  $J(\text{Hz})$   $6, 7 = 7, 8 = 8$ ;  $1', 2' = 7.5$ ;  $5', 6' = 7$ .

Die bisherigen Ergebnisse bei der Gattung *Mutisia* reichen noch nicht aus, um irgendwelche Schlüsse zu ziehen. Die Inhaltsstoffe von zwei Arten sind sehr ähnlich, jedoch enthält, wie in ähnlichen Fällen bei anderen Gattungen, die weitere Art keine charakteristischen Verbindungen. Das Vorkommen von 8 läßt Beziehungen zur Gattung *Jungia* erkennen, die zur Subtribus Nassauviinae gerechnet wird.

Ein weiterer Vertreter dieser Gattung ergibt neben 1 und den bereits bekannten Cumarin-Derivaten 18 [4] und 20 [3] zwei weitere derartige Verbindungen (19 und 21.) Ihre Konstitutionen folgen klar aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (s. Tabelle). Wir möchten 19 analog der Benennung von 20 [3] Piloselliodan und entsprechend 21 Piloselliodolisovalerat nennen.

Diese Ergebnisse lassen Beziehungen zwischen *Jungia* und *Gerbera* einerseits und zu *Perezia* andererseits erkennen. Während 20 bisher nur aus einer *Gerbera*-Art isoliert wurde, kommt 18 sonst nur bei *Perezia* vor. Wahrscheinlich gibt es in der Tribus Mutisieae zahlreiche Überschneidungen, die eine scharfe Unterteilung in Subtribus erschweren, was sich auch bei der Beurteilung der anatomischen Merkmale zeigt [8]. Jedoch sind sicher noch nicht genug Arten untersucht worden, um abschließende Beurteilungen der Situation geben zu können.

#### EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9,  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H}$ -NMR: Bruker WH 270,  $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711, 70 eV,

Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter,  $\text{CHCl}_3$ . Die lufttrockenen Pflanzenteile extrahierte man mit Ether/Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte grob durch SC (Si gel, Akt.-St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten  $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol-Gemische. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren.

*Mutisia homoeantha* Wedd. (Herbar Nr. RMK 7672). 120 g Wurzeln ergeben 50 mg 4, 20 mg 5, 5 mg 6, 10 mg 7, 5 mg 8 ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:10) und 100 g oberirdische Teile 2 mg 5 sowie 20 mg 5.

*Mutisia acuminata* Ruiz. et Pavon (Herbar Nr. RMK 7615). 200 g Wurzeln ergaben keine charakteristischen Verbindungen und 160 g oberirdische Teile je 5 mg 10 und 11 neben weiteren nicht identifizierten Triterpenen.

*Jungia herzogiana* Beauverd ex Koster (Herbar Nr. RMK 7425). 25 g Wurzeln lieferten 1 mg 1, 4 mg 19 ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:1), 10 mg 20 und 2 mg 21 ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 3:1) und 500 g oberirdische Teile 8 mg 18, 1 mg 19 sowie 5 mg 20.

*Liebnitzia anandra* Sch. Bip. (Herbar Nr. 77/1009, angezogen aus Samen vom Botanischen Garten München). 70 g Wurzeln ergaben 1 mg 1, 0.7 mg 2, 5 mg 16, 30 mg 14 ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:1) und 5 mg 15 ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:1), während 30 mg oberirdische Teile nur 0.1 mg 1 lieferten.

*Gerbera kraussii* Sch. Bip. (Herbar Nr. Hilliard 5604). 150 g Wurzeln ergaben 3 mg 2, 2 mg 3, 40 mg 12 und 1 mg 13 ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:1). 200 g oberirdische Teile lieferten keine charakteristischen Verbindungen.

*Gerbera anbigua* (Cass) Sch. Bip. (Herbar Nr. 77/215). 35 g Wurzeln lieferten 0.1 mg 2 und 6 mg 12, während 30 g oberirdische Teile nur 0.1 mg 2 ergaben.

*Gerbera parva* N. E. Br. (Herbar. 77/142). 50 g oberirdische Teile lieferten 0.1 mg 2 und 2 mg 17.

*Mutisianthol* (8). Farbloses Öl, IR: OH 3620;  $\text{CH}=\text{C}$  885  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  216.151 ( $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$  216.151) (41%); – Me 201 (100); 201 – CO 178 (18); 201 –  $\text{C}_3\text{H}_6$  159 (19).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+94} \frac{578}{+101} \frac{546}{+119} \frac{436}{+236} \text{ nm } (c = 0.11).$$

5 mg 8 erwärmte man mit 0.1 ml Acetanhydrid in 1 ml  $\text{CHCl}_3$  unter Zusatz von 10 mg 4-Pyrrolidino-pyridin [9] 30 min auf 70°C. Nach Neutralwaschen reinigte man durch DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:10) und erhielt 4 mg des Phenolacetats von 8, farbloses Öl,  $\text{PhOAc}$  1765, 1225  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  258.162 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$  258.162) (23%); – Keten 216 (52); 216 – Me 201 (100); 201 – CO 173 (10).

6-Acetyl-8-seneciyl-2,2-dimethylchromen (13). Nicht völlig rein erhaltenes farbloses Öl, IR:  $\text{PhCO}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  CO 1675, 1620  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  284.141 ( $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$  284.141) (18%); – Me 269 (100); 269 – CO 241 (12).

6-Acetyl-5-hydroxy-2,2'-isovaleryloxy- bzw. -2-methylbutyryloxy]-isopropenyl-2,3 H-benzofuran (14 bzw. 15). Farbloses Öl, IR:  $\text{CO}_2\text{R}$  1740;  $\text{PhCO}$  (brückengegunden) 3500–2600, 1647,

1635, 1593  $\text{cm}^{-1}$  MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  318.147 ( $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$  318.147) (30 %);  $-\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2$  316 (100); 316  $-\text{Me}$  301 (28);  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$  85 (15); 85  $-\text{CO}$  57 (61).

*Piloselliodan* (19). Farblose Kristalle aus Petrol, Schmp. 98°.

IR: OH 3340;  $\text{>C=O}$  1720; Aromat 1630, 1610  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  312.173 ( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3$  312.173) (12 %);  $-\text{H}_2$  310 (10);  $-\text{C}_5\text{H}_9$  243 (42);  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$  135 (90);  $\text{C}_5\text{H}_9^+$  69 (100).

*Piloselliodol-isovalerat* (21). Farbloses Öl. IR: OH 3340;

$\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{>C=O}$  1720; Aromat 1625, 1605  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  412.225 ( $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_5$  412.225) (3 %);  $-\text{H}_2$  410 (3);  $-\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$  310 (15); 310  $-\text{C}_5\text{H}_9$  241 (71);  $\text{C}_5\text{H}_9^+$  69 (100).

*Anerkennung*—Herrn Dr. R. M. King, Smithsonian Institution, Washington, und Frau Dr. O. Hilliard, Dept of Botany, Univ of Natal, danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

# LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Chem. Ber.* (im Druck).
2. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 95.
3. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1975) *Chem. Ber.* **108**, 26; Bohlmann, F., Zdero, C. und Franke, H. (1973) *Chem. Ber.* **106**, 382.
4. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* **16**, 239.
5. Zalkow, L. H., Harris III, R. N., van Dervier, D. und Bertrand, J. A. (1977) *Chem. Commun.* 456.
6. Bohlmann, F., Le Van, N. und Pickardt, J. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 3777.
7. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 1450.
8. Cabrera, A. (1978) in *The Biology and Chemistry of the Compositae*, Academic Press, London.
9. Steglich, W. und Höfle, G. (1969) *Angew. Chem.* **81**, 1001.