

ISOSESQUICAREN AUS *HAPLOPAPPUS TENUISECTUS**

FERDINAND BOHLMANN†, ULRICH FRITZ†, HAROLD ROBINSON‡ und ROBERT M. KING‡

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

‡Smithsonian Institution, Washington, DC 20560, U.S.A.

(Eingegangen am 9 März 1979)

Key Word Index—*Haplopappus tenuisectus*; *H. venetus*; Compositae; new sesquiterpene hydrocarbon.

Die bisherigen Untersuchungen der großen Gattung *Haplopappus*, die sowohl in Nord- als auch in Mittel- und Südamerika sehr verbreitet ist, haben gezeigt, daß hier neben C_{10} -Acetylenverbindungen [1] vor allem Clerodan-Derivate [2], Benzofurane vom Toxol-Typ [3] sowie Triterpene [2, 4] vorkommen. Aus einer Art ist auch ein Umbelliferon-Derivat [5] isoliert worden. Auch die oberirdischen Teile von *H. tenuisectus* (Greene) Blake enthalten als Hauptinhaltsstoffe 17-Hydroxygrindelasäure (10) sowie die Benzofuran-Derivate 5–7, das Acetophenon-Derivat 9, das Umbelliferon-Derivat 15 sowie das Reduktionsprodukt von 7, den Alkohol 8. Daneben erhält man die Kohlenwasserstoffe 1–3 sowie ein weiteres Sesquiterpen, dem offensichtlich die Struktur eines Isosesquicarens (4) zukommt, wie eingehende ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen (s. Tabelle 1). Die Zuordnung der Signale wurde durch Doppelresonanz-Experimente überprüft. Da 4 die gleiche Richtung der optischen Rotation aufweist wie Sesquicaren, dürfte auch die gleiche absolute Konfiguration wahrscheinlich sein. Die Wurzeln liefern lediglich Friedelin (12), während die von *H. venetus* Blake das

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von 4 (CDCl_3 , 270 MHz)

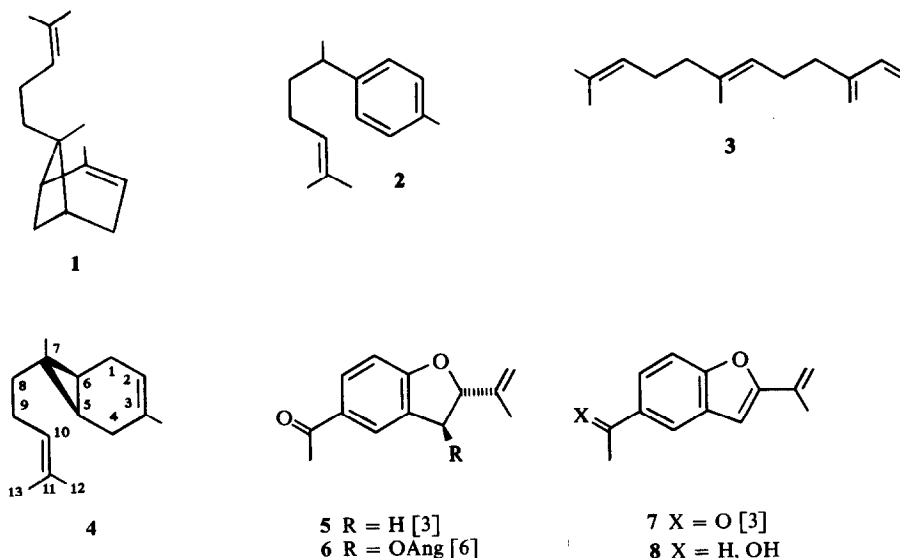
$1\alpha\text{-H}$	$d(br)$ 2.16
$1\beta\text{-H}$	$d(br)$ 1.86
2-H	$s(br)$ 5.25
$4\alpha\text{-H}$	$d(br)$ 2.34
$4\beta\text{-H}$	m 2.03
5-H	dd 0.66
6-H	dd 0.78
9-H	m 2.03
10-H	$t(br)$ 5.12
12-H	$s(br)$ 1.59
13-H	$s(br)$ 1.67
14-H	s 1.02
15-H	$s(br)$ 1.59

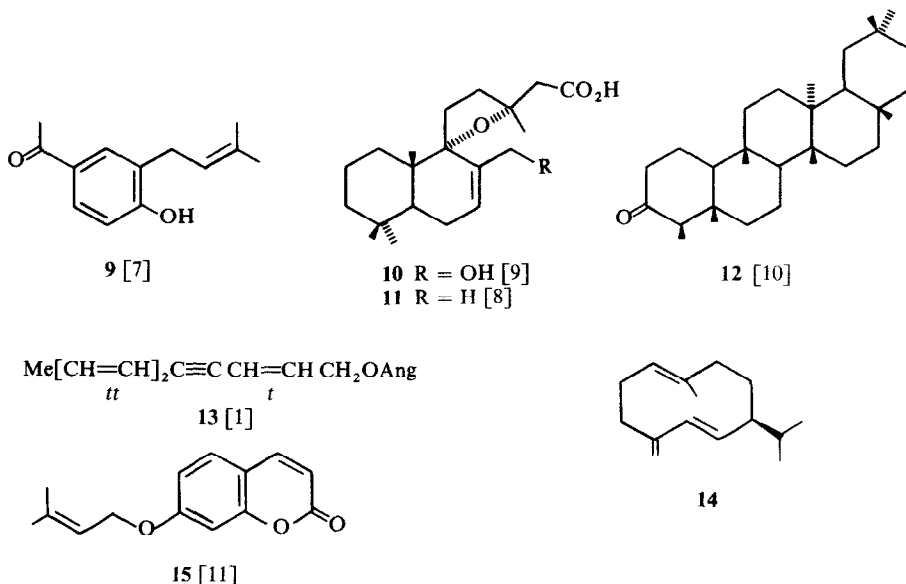
$J(\text{Hz})$: $1\alpha,1\beta = 19$; $1\alpha,2 \sim 3$; $1\alpha,6 = 8$; $2,4 \sim 1$; $2,15 \sim 1$; $4\alpha,5 = 8$; $5,6 = 8$; $9,10 = 7$; $9,12 = 9,13 \sim 1$.

Angelicat 13 ergeben, das auch in den oberirdischen Teilen vorkommt. Hauptinhaltsstoff ist hier Grindelasäure (11). Außerdem isoliert man noch Germacren D (14).

Für eine Diskussion in chemotaxonomischer Hinsicht liegt zweifellos noch nicht genügend Material vor, obwohl sich bereits gewisse Differenzierungen innerhalb der Gattung abzeichnen.

* 223. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 222. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* 18, (im Druck).





EXPERIMENTELLES

Das lufttrocken zerkleinerte Pflanzenmaterial extrahierte man mit Ether-Petrol, 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel, GF 254). Bekannte Substanzen wurden durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren identifiziert.

Haplopappus tenuisectus (Green) Blake (Herbar Nr. RMK 7720) (in Arizona gesammelt). 250 g Wurzeln ergaben 35 mg 12, während aus 1 kg oberirdischer Teile 32 mg 1, 40 mg 2, 20 mg 3, 32 mg 4 (Petrol, AgNO₃-imprägniertes Si gel), 30 mg 5, 130 mg 6, 320 mg 7, 80 mg 8, 240 mg 9, 400 mg 10 und 180 mg 15 isoliert wurden.

Haplopappus venetus Blake (Herbar Nr. 75/63, in Mexico gesammelt). 500 g Wurzeln lieferten 3 mg 13 und 200 g oberirdische Teile 100 mg 14, 30 mg 13 und 200 mg 11.

Isosquisicaren (4). Farbloses Öl, IR cm⁻¹: 3060, 2970, 2920, 2855, 1450, 1390, 1360, 1130, 1080. MS: M⁺ m/e 204(4%) (C₁₅H₂₄; -Me 189(4); -C₃H₇ 161(4); C₉H₁₁⁺ 119(85) C₇H₉⁺ 93(100)

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-11.0} \quad \frac{578}{-13.0} \quad \frac{546}{-14.0} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-16.0} \quad (c = 0.1).$$

2-Isopropenyl-5-[1-hydroxyethyl]-benzofuran (8). Farbloses Öl, ¹H-NMR (CDCl₃): s(br) 6.62 (3-H); d(br) 7.54 (4-H, J = 2), dd 7.28 (6-H, J = 8.2), d 7.41 (7-H, J = 8), q 4.99 (8-H, J = 6.5)

d 1.55 (9-H, J = 6.5), s(br) 5.79 (11-H); s(br) 5.18 (11-H), s(br) 2.13 (12-H). Die spektroskopischen Daten sind identisch mit dem Reduktionsprodukt von 7.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
2. Silva, M. und Sammes, P. (1973) *Phytochemistry* 13, 1755; Bittner, M., Zabel, V., Smith, W. B. und Watson, W. H. (1978) *Phytochemistry* 17, 1797.
3. Zalkow, L. H. und Burke, N. J. (1963) *Chem. Ind.* 292.
4. Zalkow, L. H. (1968) *Tetrahedron Letters* 5727.
5. Schwenker, G., Kloss, P. und Engels, W. (1967) *Pharmazie* 22, 724.
6. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* 110, 295.
7. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1970) *Chem. Ber.* 103, 90.
8. Mangoni, L. und Belardini, M. (1962) *Gazz. Chim.* 92, 983.
9. Bruun, T., Jackman, L. M. und Stenhagen, E. (1962) *Acta Chem. Scand.* 16, 1675.
10. Hui, W. H. und Lee, W. K. (1971) *Phytochemistry* 10, 899.
11. Prokopenko, A. P. (1966) *Rastit. Resur.* 2, 201.