

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 C₁₀-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-Hydroxygrindeliasäure (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 Isosesquicaren (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 Sesquicarene, dürfte auch die gleiche absolute Konfiguration wahrscheinlich sein. Die Wurzeln liefern lediglich Friedelin (12), während die von *H. venetus* Blake das

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

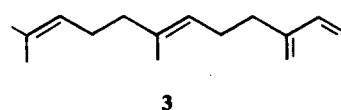
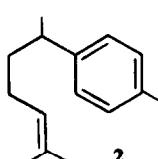
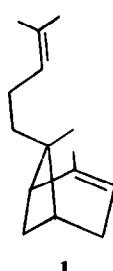
Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von 4 (CDCl₃, 270 MHz)

1α-H	dd(br) 2.16
1β-H	d(br) 1.86
2-H	s(br) 5.25
4α-H	d(br) 2.34
4β-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(Hz): 1α,1β = 19; 1α,2 ~ 3; 1α,6 = 8; 2,4 ~ 1; 2,15 ~ 1;
4α,5 = 8; 5,6 = 8; 9,10 = 7; 9,12 = 9,13 ~ 1.

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

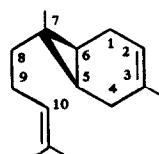
Für eine Diskussion in chemotaxonomischer Hinsicht liegt zweifellos noch nicht genügend Material vor, obwohl sich bereits gewisse Differenzierungen innerhalb der Gattung abzeichnen.



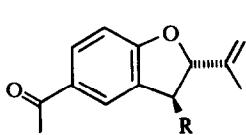
1

2

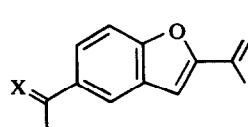
3



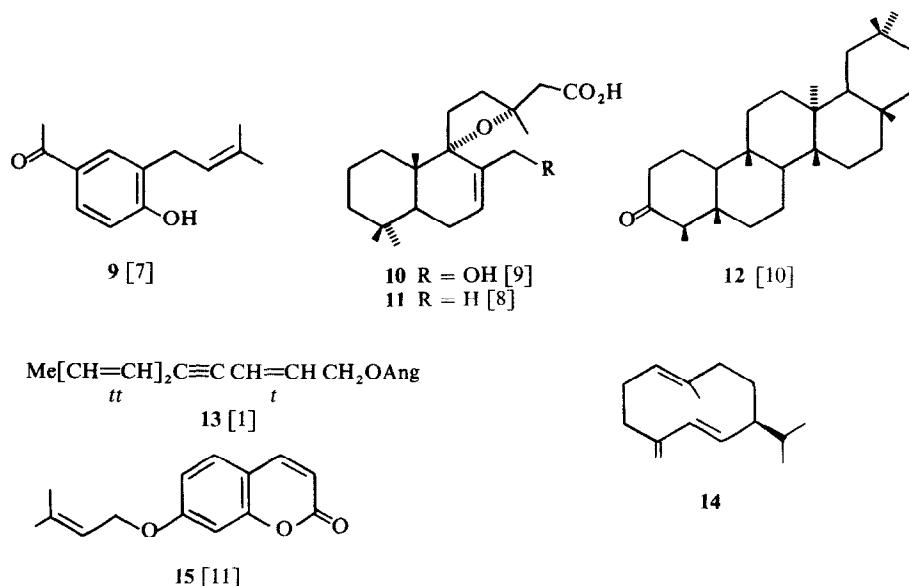
4



5 R = H [3]
6 R = OAng [6]



7 X = O [3]
8 X = H, OH



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**.

Iosesquicaren (**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)

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

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

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