

NEUE PEREZON-DERIVATE AUS *ACOURTIA THURBERI*\*

FERDINAND BOHLMANN†, CHRISTA ZDERO†, ROBERT M. KING‡ und HAROLD ROBINSON‡

† 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 8 Januar 1979)

**Key Word Index**—*Acourtia thurberi*; Mutisieae; Compositae; new perezone derivatives; sesquiterpene quinone.

Die im südlichen Teil Nordamerikas und in Zentralamerika heimische Gattung *Acourtia* umfaßt ca 40 Arten [1]. Sie wird in die Tribus Mutisieae (Subtribus Nassauviinae) eingeordnet. Chemisch ist bisher noch kein Vertreter untersucht worden. Die Wurzeln von *A. thurberi* (A. Gray) J. Reveal et R. M. King enthalten die weitverbreiteten Polyine 1 und 2 sowie drei Sesquiterpene, bei denen es sich offensichtlich um Derivate des Perezons handelt. Die spektroskopischen Daten der unpolarsten Verbindung zeigen, daß das Chinon 3 vorliegt (s. Tabelle 1). Es handelt sich also um das noch nicht bekannte Perezonangelicat. Die relative Stellung des Esterrestes ergibt sich aus der Aufspaltung des olefinischen Signals [ $q$  6.58 ( $J = 1$ )]. Im Anschluß an 3 eluiert man ein Gemisch von Hydrochinonen, das nicht direkt trennbar ist und mit geringen Mengen an Chinonen verunreinigt ist. Wir haben daher das Gemisch zunächst mit Acetanhydrid in die Acetate übergeführt. Nach mehrfacher DC lassen sich die beiden Triacetate trennen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten zeigen (s. Tabelle 1), daß es sich um 6 und 7 handelt, so daß als Naturstoffe 4 und 5 vorgelegen haben müssen, wobei die Entscheidung der relativen Stellung des Angelicat-Restes aufgrund folgender Überlegung gefällt werden kann. Die Signale für 10–13-H liegen bei dem einen Isomeren geringfügig tiefer. Dieses ist nur so zu deuten, daß dieser Effekt durch den Angelicaesterrest hervorgerufen wird, der demnach bei diesem Isomeren an C-5 stehen dürfte.

\* 216. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 215. Mitt. Bohlmann, F., Zdero, C., King, R. M. und Robinson, H. (1979) *Phytochemistry* 18, 1343.

Tabelle 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 3–7 (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard)

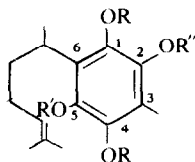
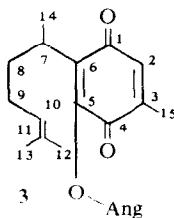
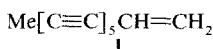
	3	4	5	6	7
2-H	$q$ 6.58				—
7-H	$tq$ 3.02	$tq$ 3.02	$tq$ 3.08	$tq$ 2.89	$tq$ 2.87
10-H	$tqq$ 5.04	$tqq$ 5.04		$t(br)$ 5.02	$t(br)$ 5.04
12-H	$s(br)$ 1.53	$s(br)$ 1.52	$s(br)$ 1.54	$s(br)$ 1.53	$s(br)$ 1.55
13-H	$s(br)$ 1.64	$s(br)$ 1.63	$s(br)$ 1.64	$s(br)$ 1.64	$s(br)$ 1.67
14-H	$d$ 1.20	$d$ 1.21		$d$ 1.20	$d$ 1.21
15-H	$s(br)$ 2.05	$s$ 1.96	$s$ 1.94	$s$ 1.98	$s$ 1.97
OCOR	$q(br)$ 6.34	$q(br)$ 6.34		$qq$ 6.31	$qq$ 6.30
	$m$ 2.05	$d(br)$ 2.06		$dq$ 2.07	$dq$ 2.07
		$s(br)$ 2.03		$s(br)$ 2.04	$dq$ 2.03
OAce				$s$ 2.29	$s$ 2.29
				$s$ 2.28	$s$ 2.28
				$s$ 2.22	$s$ 2.23

$J(\text{Hz})$ : 7,8 = 7,14 = 9,10 = 7; bei 3: 2,15 = 1; OAng: 3',4' = 7; 4',5' = 1.5.

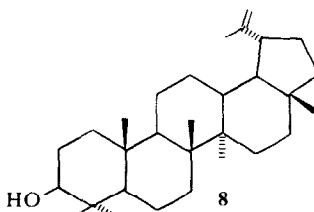
Alle Signale entsprechen im übrigen denen ähnlicher Perezon-Derivate [2].

Die oberirdischen Teile ergeben lediglich 1, 2 und Lupeol (8).

Die ersten jetzt vorliegenden Ergebnisse über die Gattung *Acourtia* zeigen, daß die Eingruppierung in die Subtribus Nassauviinae gestützt wird. Die anatomischen Merkmale sind in dieser Hinsicht nicht so eindeutig [1], da die Einordnung nur aufgrund der Pollenmorphologie erfolgt ist, während andere Merkmale eher denen von Vertretern der Mutisiinae entsprechen. Perezon-Derivate sind jedoch bisher nur aus Gattungen der Subtribus Nassauviinae isoliert worden (*Perezia* [2], *Jungia* [2]



	4	5	6	7
R	H	H	Ac	Ac
R'	H	Ang	Ac	Ang
R''	Ang	H	Ang	Ac



und *Trixis* [2, 3]). In einer *Mutisia*-Art [4] kommt allerdings eine phenolische Vorstufe vor, die evt. auf gewisse Beziehungen zwischen den Gattungen *Acourtia* und *Mutisia* hindeuten könnte. Auch das gleichzeitige Vorkommen von 1 und 2 ist bei einigen Vertretern der Subtribus Mutisiinae zu beobachten [2-4]. Es fehlen bei *Acourtia* die sonst für die Subtribus Nassauviinae charakteristischen Isocedren-Derivate [3]. Zweifellos müssen weitere Arten untersucht werden, bevor klare Schlußfolgerungen gezogen werden können.

#### EXPERIMENTELLES

IR:  $\text{CCl}_4$ ; MS: 70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile (Herbar Nr. RMK 7723, bei Nogales, Arizona gesammelt) extrahierte man mit Ether-Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch DC (Si gel GF 254).

10 g Wurzeln ergaben ca je 1 mg 1 und 2, 6 mg 3 (Ether-Petrol, 1:3) und 50 mg 4 und 5 (Ether-Petrol, 1:1), die jedoch noch mit geringen Mengen aus Chinonen verunreinigt waren. Mit Boranat in MeOH wird die erhaltene weinrote Lösung entfärbt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rohgemisches zeigte, daß die Hydrochinone 4 und 5 zu etwa gleichen Teilen vorlagen (vor und nach der Reduktion). Zur Trennung des Gemisches haben wir bei RT das Gemisch in  $\text{CHCl}_3$  mit 0.1 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  und 30 mg 4-Pyrrolidinopyridin 12 hr stehen lassen. Nach zweifacher DC (Ether-Petrol, 1:3) erhält man ca 20 mg 6 und 10 mg 7.

*Perezonangelical* (3). Gelb gefärbtes Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{PhOCOC=}$

$\text{C=}$  1745; Chinon 1675, 1670, 1625. MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  330.188 (1%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$  330.188);  $-\text{O=C=C(Me)CH=CH}_2$  248 (8);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

2-Hydroxy-dihydroperezon-2-O- bzw. 5-O-angelical (4 und 5). Nicht getrenntes, öliges Gemisch, das mit  $\text{Ac}_2\text{O}$  acetyliert wurde (s.o.). Die erhaltenen Triacetate wurden durch DC (s.o.) getrennt. 6: Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{PhOAc}$  1785, 1775;  $\text{PhOAng}$  1750, 1645. MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  474.225 (1%) (ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_8$  474.225);  $-2 \times \text{Keten}$  309 (7); 390  $-\text{Keten}$  348 (5); 390  $-\text{O=C=C(Me)CH=CH}_2$  308 (14); 308  $-\text{Keten}$  266 (15);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100);  $\text{MeCO}^+$  43 (41). 7: Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{PhOAc}$  1775;  $\text{PhOAng}$  1750, 1645. MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  474.225 (1%) (ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_8$  474.225);  $-2 \times \text{Keten}$  390 (6); 390  $-\text{Keten}$  348 (5); 390  $-\text{O=C=C(Me)CH=CH}_2$  308 (12); 308  $-\text{Keten}$  266 (13);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100);  $\text{MeCO}^+$  43 (35).

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

1. Cabrera, A. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. L., eds.) S. 1039. Academic Press, London.
2. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* **16**, 239 (dort weitere Lit.).
3. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Chem. Ber.* **112**, 427, 435.
4. Bohlmann, F., Zdero, C. und Le Van, N. (1978) *Phytochemistry* **18**, 99.

## DICTYOXIDE, A NEW DITERPENE FROM THE BROWN ALGA *DILOPHUS LIGULATUS*\*

VINCENZO AMICO, GIOVANNA ORIENTE, MARIO PIATTELLI and CORRADO TRINGALI

Istituto Dipartimentale di Chimica dell'Università di Catania, Catania, Italy

(Received 6 April 1979)

**Key Word Index**—*Dilophus ligulatus*; Dictyotaceae; diterpenes; dictyoxide.

#### INTRODUCTION

Following the isolation of pachydictyol A (1) from the Pacific brown alga *Pachydictyon coriaceum* [1], a number of perhydroazulene diterpenes have been obtained from seaweeds of the family Dictyotaceae. The four dictyols A-D (2-5) have been isolated from the Mediterranean alga *Dictyota dichotoma* var. *implexa*, and dictyol E (6) from the allied species *Dilophus ligulatus* (Kütz.) Feldm. (syn. *spiralis* (Montagne) Hamel) [2, 3]. Dictyol B acetate (7) and dictyotadiol (8) have been found to occur in a sample of *D. dichotoma* from the British coasts [4] and pachydictyol A epoxide (9) in *Dictyota flabellata* from the Gulf of California [5].

We wish to describe here the isolation from *D. ligulatus* of a new diterpene having the perhydroazulene skeleton.

#### RESULTS AND DISCUSSION

The chloroform extract of *Dilophus ligulatus* was repeatedly column chromatographed on Si gel and selected fractions further purified by PLC to give dictyoxide (10) as an oil,  $[\alpha]_D^{20} + 10.1^\circ$ , molecular formula  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$  (high resolution MS). Since its IR spectrum discounted the presence of hydroxyl or carbonyl groups, the single oxygen atom in the molecule was assigned to an ether function, which was substantiated by the presence in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of two signals for oxygen-bearing carbons at 76.62 (d) and 74.22 (s) ppm. The spectrum also contained

\* Dedicated to Professor L. Panizzi on the occasion of his 70th birthday.