

# WEITERE PHLOROGLUCIN-DERIVATE AUS *HELICHRYSUM GYMNOCONUM\**

FERDINAND BOHLMANN und PRADIP K. MAHANTA

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

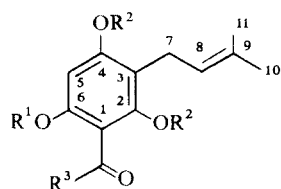
(Eingegangen am 25. Juli 1978)

**Key Word Index**—*Helichrysum gymnoconum*; Compositae; new phloroglucinol derivatives.

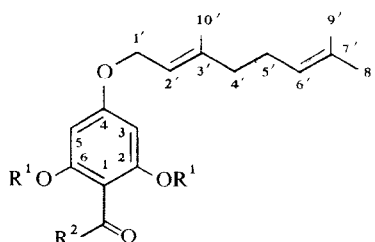
Die große Gattung *Helichrysum*, Tribus Inuleae, ist chemisch noch nicht sehr eingehend untersucht worden [1]. Wir haben jetzt eine weitere südafrikanische Art, *H. gymnoconum* DC. untersucht. Die Wurzeln enthalten neben Oleanolsäureacetat (19) zwei nicht trennbare Phloroglucin-Derivate, deren NMR-Spektren sehr denen kürzlich aus *Leontonyx*-Arten isolierten ähneln [2]. Alle Daten sprechen für die Konstitutionen 1 und 5 (s. Tabelle 1). Mit Acetanhydrid erhält man die Triacetate 2 und 6. Auch die oberirdischen Teile enthalten 1, 5 und 19. Daneben isoliert man jedoch weitere Phloroglucin-Abkömmlinge. Unpolarer als 1 und 5 sind die Geranyl-Derivate 9 und 11, die in die Diacetate übergeführt werden können (10 und 12). Wiederum sind die Konstitutionen der ebenfalls nicht völlig trennbaren Ketone klar aus den NMR-Daten zu erkennen. Schließlich

isoliert man noch zwei weitere Ketone, bei denen es sich um Methoxy-Derivate von 1 und 5 handelt.

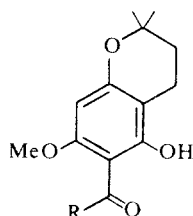
Zur Klärung der Stellung der Methoxygruppe haben wir sowohl 1 und 5 als auch die Methoxyverbindungen durch Erwärmen mit Säure in die Chroman-Derivate übergeführt. 1 und 5 liefern dabei ein Gemisch von 15 und 16 bzw. 17 und 18, während bei den Methoxyketonen nur jeweils eine Verbindung erhalten wird. Die NMR-Daten zeigen eindeutig, daß hier der Ringschluß nur mit der in 4-Stellung befindlichen OH-Gruppe erfolgt ist, und daß die Methoxy-Gruppe in 6-Stellung stehen muß, da auch in den erhaltenen Chromanen (13 und 14) noch ein wasserstoffbrückengebundenes Proton vorhanden ist. Auch die relative Lage der noch vorhandenen aromatischen Protonensignale stützt diese Zuordnungen (s. Tabelle 1). Offenbar ist eine wasserstoffbrückenge-



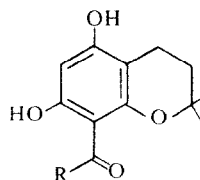
	1	2	3	4	5	6	7	8
R <sup>1</sup>	H	Ac	Me	Me	H	Ac	Me	Me
R <sup>2</sup>	H	Ac	H	Ac	H	Ac	H	Ac
R <sup>3</sup>	CHMe <sub>2</sub>	CHMe <sub>2</sub>	CHMe <sub>2</sub>	CHMe <sub>2</sub>	CH(Me)Et	CH(Me)Et	CH(Me)Et	CH(Me)Et



	9	10	11	12
R <sup>1</sup>	H	Ac	H	Ac
R <sup>2</sup>	CHMe <sub>2</sub>	CHMe <sub>2</sub>	CH(Me)Et	CH(Me)Et



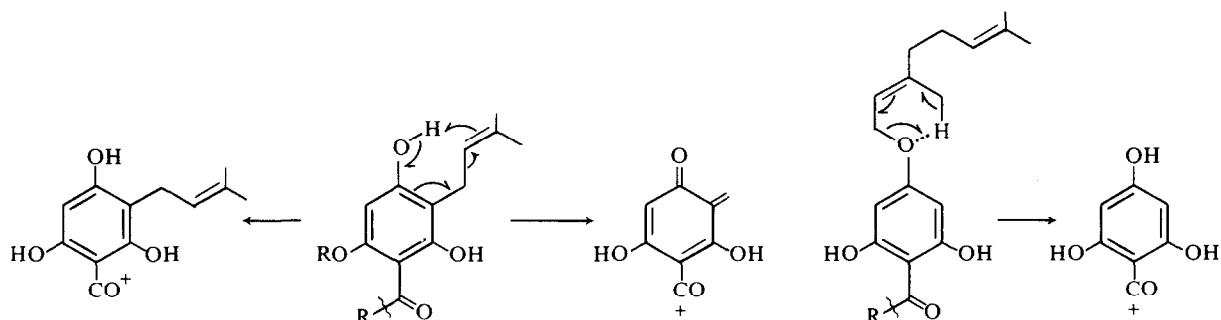
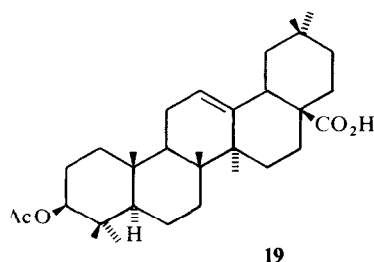
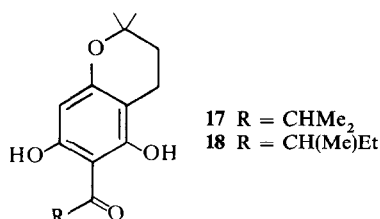
13 R = CHMe<sub>2</sub>  
14 R = CH(Me)Et



15 R = CHMe<sub>2</sub>  
16 R = CH(Me)Et

\* 176. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 175. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* 18, 336.

\* R = CHMe<sub>2</sub> bzw. CH(Me)Et.



Fragmentierungen im MS

bundene OH-Gruppe weniger reaktiv als eine freie. Bei 1 und 5 reagiert jedoch auch eine der *ortho*-ständigen OH-Gruppen, da nur eine stark brückengebunden vorliegen dürfte.

Charakteristisch ist auch das Verhalten im Massenspektrometer. Neben der Bildung der Benzoyl-Kationen beobachtet man stets die Abspaltung von C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, die wahrscheinlich wie im Formelschema wiedergegeben abläuft. Bei 9–12 tritt hier analog die Abspaltung von C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> in den Vordergrund.

Vergleicht man die Konstitutionen der hier isolierten

Ketone mit denen aus den *Leontonyx*-Arten isolierten [2], so erkennt man, daß sie einander weitgehend entsprechen. Jedoch fehlen bei der *Helichrysum*-Art die Benzophenonderivate. Trotzdem darf man annehmen, daß das gleichzeitige Vorkommen von aus anderen Pflanzen bisher nicht isolierten Verbindungen in Vertretern aus sehr nahe verwandten Gattungen taxonomisch interessant ist, zumal die selbständige Gattung *Leontonyx* umstritten ist [3]. Jedoch spricht bereits jetzt einiges dafür, daß die eigentliche große Gattung *Helichrysum* evtl. aufzuteilen ist. Jedoch sind weitere Untersuchungen

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 1–18\* (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, TMS als innerer Standard)

	1/5	2/6	3/7	4/8	9/11	10/12	13/14	15/16	17/18
3-H	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5-H	<i>s</i> 5.88	<i>s</i> 7.01	<i>s</i> 6.02	<i>s</i> 6.16	<i>s</i> 5.96	<i>s</i> 6.63	<i>s</i> 6.03	<i>s</i> 5.72	<i>s</i> 5.97
7-H	<i>d</i> 3.34	<i>d</i> 3.14	<i>d</i> 3.33	<i>d</i> 3.27	—	—	<i>t</i> 2.56	<i>t</i> 2.59	<i>t</i> 2.60
8-H	<i>t(br)</i> 5.23	<i>t(br)</i> 5.01	<i>t(br)</i> 5.18	<i>t(br)</i> 5.15	—	—	<i>t</i> 1.77	<i>t</i> 1.79	<i>t</i> 1.80
10-H	<i>s(br)</i> 1.76	<i>s(br)</i> 1.68	<i>s(br)</i> 1.76	<i>s(br)</i> 1.66	—	—	—	—	—
11-H	<i>s(br)</i> 1.82	<i>s(br)</i> 1.71	<i>s(br)</i> 1.82	<i>s(br)</i> 1.74	—	—	<i>s</i> 1.68	<i>s</i> 1.32	<i>s</i> 1.39
1'-H	—	—	—	—	<i>d</i> 4.51	<i>d</i> 4.53	—	—	—
2'-H	—	—	—	—	<i>t(br)</i> 5.43	<i>t(br)</i> 5.46	—	—	—
4',5'-H	—	—	—	—	<i>s(br)</i> 2.09	<i>s(br)</i> 2.12	—	—	—
6'-H	—	—	—	—	<i>t(br)</i> 5.08	<i>t(br)</i> 5.11	—	—	—
8'-H	—	—	—	—	<i>s(br)</i> 1.60	<i>s(br)</i> 1.63	—	—	—
9'-H	—	—	—	—	<i>s(br)</i> 1.67	<i>s(br)</i> 1.70	—	—	—
10'-H	—	—	—	—	<i>s(br)</i> 1.71	<i>s(br)</i> 1.74	—	—	—
OMe	—	—	<i>s</i> 3.81	<i>s</i> 3.84	—	—	<i>s</i> 3.83	—	—
OH	<i>s(br)</i> 9.13	—	<i>s</i> 3.90	—	<i>s(br)</i> 9.2	—	<i>s</i> 13.96	<i>s</i> 13.47	<i>s</i> 13.88
OAc	—	<i>s</i> 2.29	—	<i>s</i> 2.28	—	<i>s</i> 2.26	—	—	—
		<i>s</i> 2.24		<i>s</i> 2.35					
		<i>s</i> 2.23							

\* COCHMe<sub>2</sub>, *qq* 3.92 (*J* = 7,7) *d* 1.19 (*J* = 7); COCH(Me)Et *tq* 3.79 (*J* = 7,7), *ddq* 1.85 (*J* = 14, 7, 7), *ddq* 1.42 (*J* = 14, 7, 7), *t* 0.92 (*J* = 7), diese Werte sind nur geringfügig verschieden bei den Derivaten.

*J*(Hz): 7,8 = 7; 1',2' = 7; 5',6' = 7.

von botanischer und chemischer Seite nötig, um abschließende Urteile fällen zu können.

#### EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9,  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile, die im März 1977 in Natal am Cathedral Peak gesammelt wurden (Herbar Nr. 77/73 und 77/82), 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). Als Laufmittel dienten  $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol-Gemische. 65 g Wurzeln ergaben 10 mg 19 und 10 mg 1 und 5 (ca 1:1) ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:1), während 450 g oberirdische Teile 400 mg 9 und 11 (ca 1:1) ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:3), 2 mg 19, 14 mg 3 und 7 (ca 1:1) ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:1) und 4 g 1 und 5 (ca 1:1) lieferten. Die Trennung der jeweiligen Paare mit gleicher Substitution gelang nur unvollständig, jedoch ließen sich gewisse Anreicherungen erreichen, die eine Zuordnung der NMR-Signale ermöglichte.

3-[3',3'-Dimethylallyl-(1')]-1-isobutyryl- bzw. (2-methylbutyryl)-phloroglucin (1 und 5). Farbloses, öliges Gemisch, IR: OH 3600, 3500–2700 (brückengebunden); Ph CO 1620  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  278.152 (10%) und 264.136 (10%) (ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$  278.152 und für  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$  264.136);  $-\text{R}^*$  221(81); 221  $-\text{C}_4\text{H}_8$  (McLafferty) 165 (100).

10 mg 1 und 5 erwärmte man in 1 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  unter Zusatz von 20 mg Natriumacetat 12 hr auf 70°. Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:1) erhielt man 6 mg 2 und 6, farbloses, öliges Gemisch, IR: PhOAc 1780; PhCO 1710, 1620  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  404.184 (4%) und 390.168 (9%) (ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_7$  404.184 und für  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_7$  390.168);  $-\text{MeCO}^+$ ,  $-2 \times \text{Keten}$  291(22 und 277 (61); 291 bzw. 277  $-\text{R}^*$  221(100); 221  $-\text{C}_4\text{H}_8$  165(81).

30 mg 1 und 5 in 5 ml Benzol erwärmte man 2 hr mit 0.5 ml 10 proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:3) erhielt man 15 mg 15 und 16, farbloses Öl, IR: OH 3590; PhCO 1620  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  278.152 (10%) und 264.136 (13%) (ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$  278.152 und für  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$  264.136); 165 (100), sowie 8 mg 17 und 18, farbloses Öl, IR: OH 3595; PhCO 1620  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  278.152 (8%) und 264.136 (10%) (ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$  278.152 und für  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$  264.136); 165 (100).

1-Isobutyryl- bzw. (2-methylbutyryl)-phloroglucin-4(O)-geranylether (9 und 11). Farbloses, öliges Gemisch, IR: OH 3600; 3500–2700 (brücken-gebunden); PhCO 1620  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  364.214 (15%) und 332.199 (19%) (ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$

346.214 und für  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$  332.199);  $-\text{R}^*$  289(16); 289  $-\text{C}_5\text{H}_8$  221(100); 289  $-\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  153(79).

20 mg 9 und 11 wurden wie oben acetyliert ( $\text{Ac}_2\text{O}$ /NaOAc). Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:3) erhielt man 15 mg 10 und 12, farbloses, öliges Gemisch. IR: Ph OAc 1780; Ph CO 1705, 1620  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  430.336 (0.3%) und 416.220 (0.3%) (ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_6$  430.336 und für  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_6$  416.220);  $-\text{R}^*$ ,  $-2 \times \text{Keten}$  289 (10); 289  $-\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  153(75);  $\text{C}_5\text{H}_9^+$  69(100).

3-[3',3'-Dimethylallyl-(1')]-isobutyryl- bzw. (2-methylbutyryl)-phloroglucin-6(O)-methylether (3 und 7). Farbloses, öliges Gemisch, IR: OH 3620, 3500–2700 (brückengebunden); Ph CO 1625  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  292.168 (8%) und 278.152 (8%) (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$  292.168 und für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$  278.152);  $-\text{R}^*$  235(35); 235  $-\text{C}_4\text{H}_8$  (McLafferty) 179 (100).

14 mg 3 und 7 wurden wie oben acetyliert. Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:3) erhielt man 10 mg 4 und 8, farbloses, öliges Gemisch, IR: Ph OAc 1770  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  362.173 (3%) und 348.157 (2%) (ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_5$  362.173 und für  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5$  348.157); 179(100).

10 mg 1 und 5 erwärmte man in 1 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  unter Zusatz von die zurückgewonnenen Ketone 3 und 7 wie oben in Benzol mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erwärmt. Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:3) erhielt man 5 mg 13 und 14, farbloses, öliges Gemisch. IR: OH (brückengebunden) 3500–2700; PhCO 1620  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  292.168 (8%) und 278.152 (10%) (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$  292.168 und für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$  278.152);  $-\text{R}^*$  235(71); 235  $-\text{C}_4\text{H}_8$  179(100).

Anerkennung—Frau Dr. O. Hilliard, Department of Botany, University of Natal, danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATUR

1. Bohlmann, F., Mahanta, P. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* 17, 1935 (dort weitere Lit.).
2. Bohlmann, F. und Suwita, Ant. (1978) *Phytochemistry* 17, 1929.
3. Merxmüller, H., Leins, P. und Roessler, H. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. und Turner, B. L., eds.), Academic Press, London; Hilliard, O. M. (1977) *Compositae in Natal*. University of Natal Press.