

EIN NEUES BISABOLEN-DERIVAT UND EIN NEUES DIHYDRO KAFFEESÄURE-DERIVAT AUS *TARCHONANTHUS TRILOBUS**

FERDINAND BOHLMANN und ANTOINETTE SUWITA

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

(Eingegangen am 6 September 1978)

Key Word Index—*Tarchonanthus trilobus*; Compositae; new bisabolene derivative; new caffeic acid derivative.

Die Eingruppierung der südafrikanischen Gattung *Tarchonanthus* ist ungeklärt. Nach der Revision der Tribus Inuleae [1] gehört sie zu den wenigen Gattungen, deren Stellung unklar ist. Wir haben daher einen Vertreter chemisch untersucht, um festzustellen, ob die Inhaltsstoffe Anhaltspunkte für Beziehungen zu anderen Tribus erkennen lassen. Bisher sind lediglich zwei Arten auf Acetylen-Verbindungen untersucht worden. Man findet lediglich in Spuren die weitverbreiteten Verbindungen 1 und 2 [2]. Die Wurzeln von *T. trilobus* DC. enthalten daneben zwei Aldehyde, deren spektroskopische Daten zeigen, daß es sich um die Bisabolen-Derivate 4 und 6 handelt (s. Tabelle 1). 6 ist bisher noch nicht bekannt gewesen, während 4 identisch ist mit Nuciferal E. Außerdem isoliert man die zugehörigen Kohlenwasserstoffe 3 und 5. Die oberirdischen Teile liefern neben Squalen und Germacren D (7) das Flavanon 10 und ein Lacton, bei dem es sich nach allen Daten um 8 handeln muß (s. Tabelle 2).

Mit Acetanhydrid erhält man das Diacetat 9. 8 möchten wir *Tarchonanthuslacton* nennen. Die absolute Konfiguration ist nicht bekannt. Die isolierten Inhaltsstoffe geben leider keine Hinweise über verwandtschaftliche Beziehungen, da ähnliche Verbindungen u.W. bisher nicht aus anderen Compositen isoliert wurden.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . Die lufttrocken zerkleinerter Pflanzenteile (Herbar Nr. 77/186, in Natal bei St. Michaels-On-Sea gesammelt) extrahierte man mit Ether-Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Sigel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether-Petrol-Gemische. Bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Substanzen. 85 g Wurzeln ergaben Spuren von 1 und 2, 10 mg 3, 5 mg 5, 13 mg 4 und 3 mg 6 (Ether-Petrol 1:10), während 105 g oberirdische Teile 16 mg Squalen, 4 mg 7, 5 mg 10 und 150 mg 8 (Ether-Petrol 3:1) lieferten.

13-Oxi- β -sesquiphellandren (6). Farbloses Öl, IR: CHO 2720, 1695; $\text{C}=\text{C}$ 1655, 885 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 218.167 (9 %)

(ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ 0.218.167); $-\text{Me}$ 203 (5); $^1\text{H-NMR}$ 93 (100); 93-H₂ 91 (77). $[\alpha]_D$ -9.3 ($c = 0.15$).

Tarchonanthuslacton (8). Farbloses Öl, IR: OH 3540; CO_2R und Lacton 1720; $\text{C}=\text{C}$ 1620 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 320.126 (93 %) (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6$ 320.126); $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2^+$ 182 (85); 182 - $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 123 (100).

* 189. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 188. Mitt. Bohlmann, F. und Abraham, W. R. (1979) *Phytochemistry* 18, 668.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 6 (270 MHz, TMS als innerer Standard, CDCl_3)

1-H	}	m 2.2-2.5
5-H		
9-H		
2-H		$d(br)$ 5.66
3-H		dd 6.17
10-H		tq 6.49
12-H		s 9.40
13-H		dt 1.76
14-H		d 0.91
15-H		$s(br)$ 4.76

$J(\text{Hz})$: 1,3 = 2; 2,3 = 10; 7,14 = 7; 9,10 = 7.5; 9,13 = 1.5; 10,13 = 1.

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 8 und 9 (270 MHz, CDCl_3)

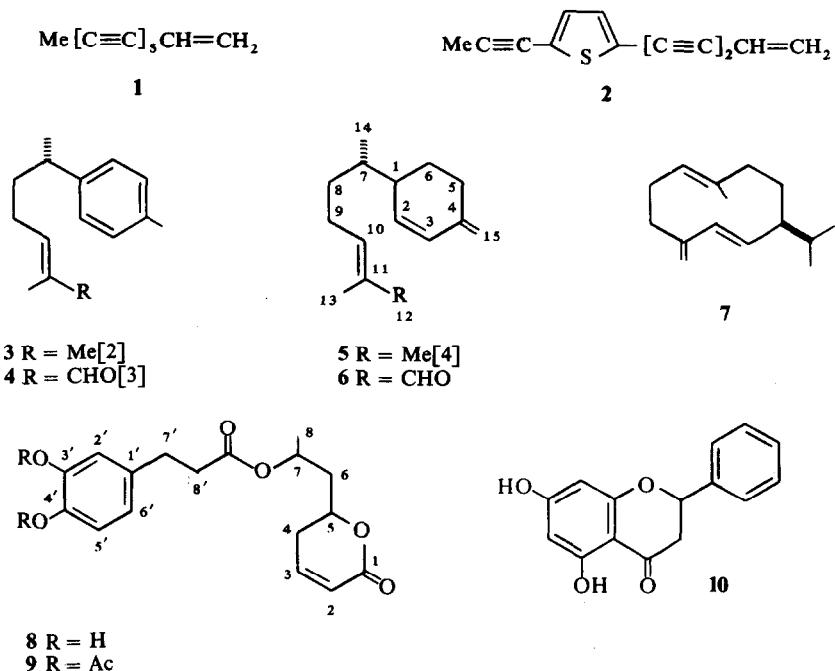
	8	9
2-H	ddd 6.00	ddd 6.0
3-H	ddd 6.84	ddd 6.84
4 ₁ -H	ddd 2.31	ddd 2.31
4 ₂ -H	ddd 2.21	ddd 2.21
5-H	$dddd$ 4.21	$dddd$ 4.41
6 ₁ -H	ddd 2.08	ddd 2.10
6 ₂ -H	ddd 1.75	ddd 1.79
7-H	ddq 5.06	ddq 5.12
8-H	d 1.25	d 1.27
2', [*] H	d 6.72	$s(br)$ 7.04
5', [*] H	d 6.76	}
6', [*] H	dd 6.58	
7', [*] H	t 2.82	t 2.95
8', [*] H	t 2.60	t 2.64

$J(\text{Hz})$: 2,3 = 10; 2,4₁ = 2; 2,4₂ = 1; 3,4₁ = 6; 3,4₂ = 3; 4₁,5 = 4; 4₂,5 = 11; 4₁,4₂ = 19; 5,6₁ = 6; 5,6₂ = 7; 6₁,6₂ = 14; 6₁,7 = 8; 6₂,7 = 4; 7,8 = 7; 2',5' = 2; 5',6' = 8; 7,8' = 7.

$$[\alpha]^{\lambda} = \frac{589}{-67.2} \frac{578}{-70.7} \frac{546}{-82.7} \frac{436 \text{ nm}}{-82.9} (c = 2.3).$$

20 mg 8 erwärmte man mit 1 ml Acetanhydrid 30 min auf 70°. Nach Abdampfen reinigte man durch DC (Ether-Petrol 1:1) und erhielt 20 mg 9, farbloses Öl, $^1\text{H-NMR}$: s. Tabelle 2.

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



LITERATUR

- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
- Honwad, V. K. und Rao, A. S. (1965) *Tetrahedron* 2593.
- Sakai, T., Nishimura, K. und Hirose, T. (1965) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 381.
- Connell, D. W. und Sutherland, M. D. (1966) *Aust. J. Chem.* 283.

NEUE BISABOLEN- UND ANDERE SESQUITERPEN-DERIVATE AUS *SENECIO COCCINEIFLORUS* UND *S. OVIRENSIS**

FERDINAND BOHLMANN und PRADIP K. MAHANTA

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

(Eingegangen am 6 September 1978)

Key Word Index—*Senecio coccineiflorus*; *S. ovirensis*; Compositae; new bisabolene derivatives; new abrotanifolone derivatives; sesquiterpenes.

Im Rahmen unserer Untersuchungen von Vertretern der Tribus Senecioneae [1] haben wir jetzt zwei weitere *Senecio*-Arten untersucht. Die Wurzeln von *S. coccineiflorus* Rowley enthalten die bereits bekannten Bisabolene-Derivate 1 [2] und 2 [3] sowie zwei weitere derartige Sesquiterpene. Eingehende ¹H-NMR-spektroskopische

Untersuchungen führen zusammen mit Modell-Betrachtungen zu dem Schluß, daß es sich um die isomeren Triester 3 und 4 handelt (s. Tabelle 1). Da in beiden Isomeren die Kopplungen *J*_{4,5} und *J*_{5,6} kleiner sind, müssen die Estergruppen *cis*-ständig angeordnet sein. Wenn man ferner annimmt, daß bei den beiden Isomeren eine unterschiedliche Konformation vorliegt, so stehen die beobachteten Kopplungen gut mit denen nach den Modellen zu erwartenden überein. Die Entscheidung, welches Isomere den Esterrest an C-5 *trans*-ständig zum

*183. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 182. Mitt. Bohlmann, F., Dutta, S. und Dorner, W. (1979) *Phytochemistry* 18, 673.