

EIN NEUES NORSESQUITERPEN UND ANDERE INHALTSSTOFFE AUS *LIGULARIA*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN und KARL-HEINZ KNOLL

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

(Eingegangen am 17 November 1978)

Key Word Index—*Ligularia intermedia*; *L. schmidii*; Senecioneae; Compositae; new norsesquiterpene; new furanoeremophilanes; new benzofuran.

Die Gattung *Ligularia*, die eng mit der großen Gattung *Senecio* verwandt ist, wurde bereits recht gut auf ihre Inhaltsstoffe untersucht. Jedoch zeichnet sich noch kein klares Bild ab, ob eine Trennung von *Senecio* angezeigt ist oder nicht, da die gefundenen Verbindungstypen starke Unterschiede aufweisen [1-3]. Wir haben jetzt zwei weitere Arten näher untersucht.

Die oberirdischen Teile von *L. intermedia* enthalten 1, 4, 5, 7, 8 und 12, sowie das bisher nicht isolierte Dihydro-derivat von 7 und ein neues Norsesquiterpen, das ein Hydroxy-Derivat des bereits aus anderen Arten isolierten Lactons 13 ist. Das ¹H-NMR-Spectrum zeigt klar, daß die OH-Gruppe nur an C-2 stehen kann (s. Tabelle 1). Das Vorkommen dieses Phenols ist biogenetisch interessant, da wir das Oxepin 26, das aus der Vorstufe von 14 gebildet werden dürfte (27), bereits aus verwandten Arten isoliert haben [10].

Die Wurzeln enthalten 1, 3, 4-10, 12-14, 21-24 und das 6 α -Isomere 25, dessen Struktur klar aus den NMR-Daten folgt. Lediglich die Lage des Signals für 6-H ist deutlich verschieden von der bei 24 [4].

Die Wurzeln von *L. schmidii* ergeben neben 2, 16, 17 als Hauptinhaltsstoffe 18 und das Isovalerat 19, das mit Diazomethan den Ester 20 liefert. Die NMR-Daten

entsprechen erwartungsgemäß weitgehend denen des Esters von 18 [5]. Die relative Stellung der Esterreste folgt aus der Verschiebung des Signals für 3-H. Die oberirdischen Teile liefern keine definierten Verbindungen.

Die Ergebnisse zeigen erneut die Komplexität der alten Gattung *Ligularia*, deren Vertreter zweifellos auf verschiedene Gruppen der Gattung *Senecio* aufgeteilt werden müssen.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; ¹H-NMR: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . Die aus Samen angezogenen Pflanzen wurden frisch zerkleinert mit Ether/Petrol 1:2, extrahiert und die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch DC (Si gel GF 254) aufgetrennt. Bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen von authentischem Material.

Ligularia intermedia (Herbar Nr. 77/1166). 200 g Wurzeln ergaben 25 mg 1, 10 mg 3, 20 mg 4, 10 mg 5, 5 mg 6 (Ether/Petrol 1:20), 2 mg 7, 4 mg 9, 2 mg 10, 30 mg 11, 5 mg 12, 1 mg 13, 4 mg 14, (Ether/Petrol 1:1), 30 mg 21, 30 mg 22, 120 mg 23, 20 mg 24 und 25 (Ether/Petrol 1:1) (ca 1:1), während 300 g oberirdische Teile 50 mg 1, 15 mg 4, 15 mg 5, 3 mg 6, 10 mg 7, 5 mg 8, 20 mg 12 und 3 mg 14 lieferten.

Ligularia schmidii (Herbar Nr. 77/1161). 350 g Wurzeln ergaben 150 mg 2, 150 mg 16, 1.2 g 17, 1.2 g 18 und 19 (ca 1:1) (Ether/Petrol 3:1), während aus 200 g oberirdischen Teilen nichts Definiertes isoliert wurde.

2-Isopropenyl-5,6-dimethoxy-cumaran (6). Farbloses Öl, IR: OMe 2860; Aromat 1630, 1570 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 220.110 (82 %) ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$); ${}^1\text{H}$ -NMR(CDCl_3): $dd(br)$ 5.16 ($J = 9, 8, 1\text{-H}$); $dd(br)$ 3.29 ($J = 15, 9, 2\text{-H}$); $dd(br)$ 3.00 ($J = 15, 8, 2\text{-H}$); $s(br)$ 6.74 (4-H); s 6.47 (7-H); dq 5.08 ($J = 1.5, 1.5, 9\text{-H}$); dq 4.91 ($J = 1.5, 1.5, 9\text{-H}$); $s(br)$ 1.78 (10-H); s 3.84 (OMe); s 3.82(OMe).

2-Hydroxyplatyphylid (14). Farbloses Öl, das zur Reinigung durch 1 hr Erwärmen in Ac_2O auf 70° in das Acetat 15 übergeführt wurde, farbloses Öl, IR: Ph OAc 1780; Lacton 1790; $\text{C}=\text{CH}_2$ 3090, 908 cm^{-1} MS: M^+ m/e 272.105 (5 %) ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$); —Keten 230(45); 230 —Isopren (RDA) 162 (100), 162 —CO 134(42).

$$[\alpha]_{24}^1 = \frac{589}{-9.0} \frac{578}{-11.7} \frac{546 \text{ nm}}{-14.7} (c = 0.3).$$

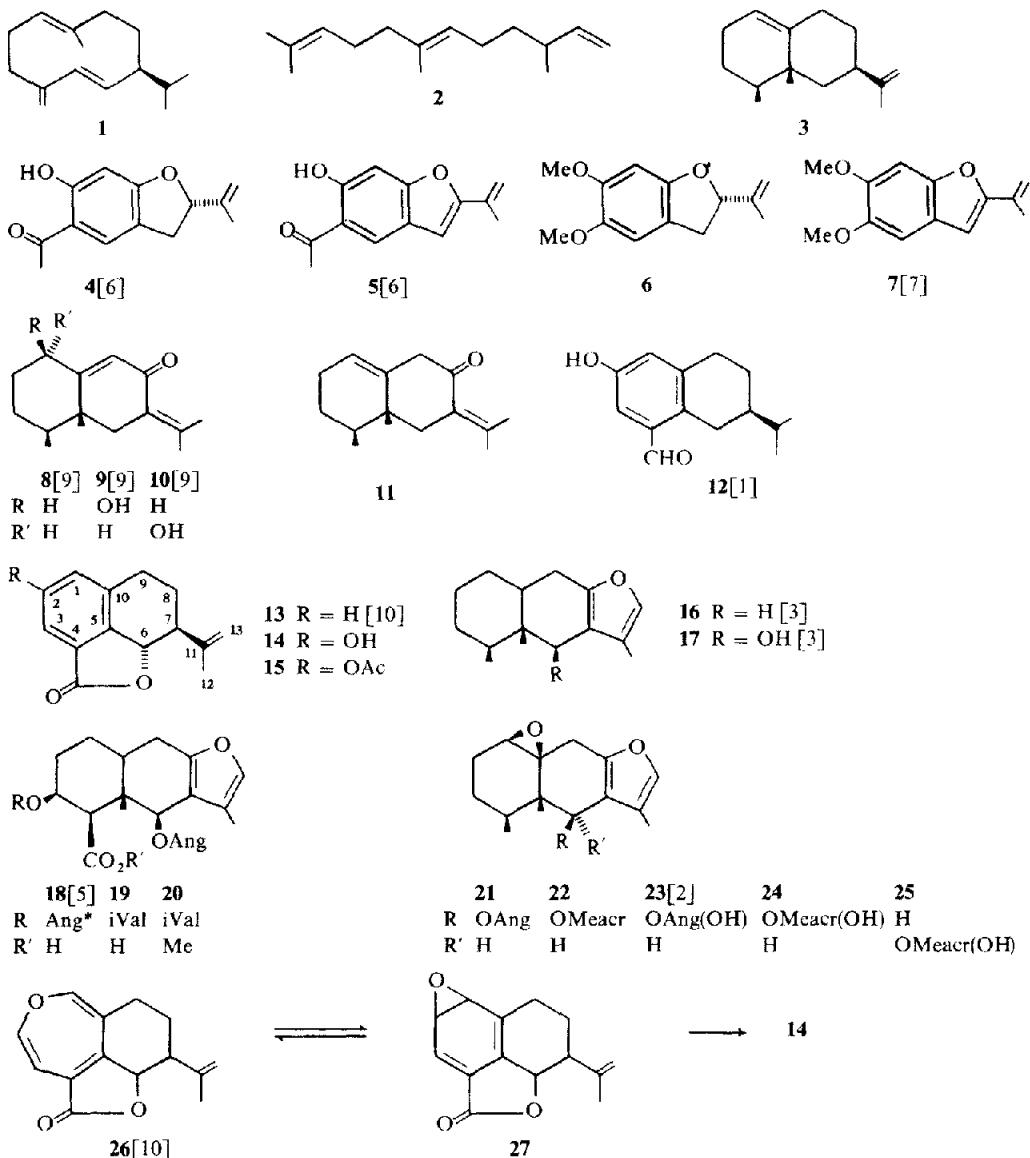
3 β -Isovaleryloxy-6 β -angeloxyloxy-10 β -H-furanoeremophilansäure (19). Farbloses, nicht frei von 18 erhaltenes Öl, das zur Reinigung mit Diazomethan verestert wurde. Man erhielt in 90 proz. Ausb. 20, farbloses Öl, IR: CO_2R 1735; $\text{C}=\text{C CO}_2\text{R}$

*206. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 205. Mitt. Bohlmann, F., Zdero, C. und Nair, A. G. (1979) *Phytochemistry* 18 (im Druck).

Tabelle 1. ¹H-NMR-Signale von 14 und 15 (270 MHz, CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

15	14(CD_3OD)
1-H	$s(br)$ 7.14
3-H	$s(br)$ 7.39
6β -H	d 5.22
7α -H	ddd 2.25
8α -H	$dddd$ 2.16
8β -H	m 1.96
9α -H	ddd 2.85
9β -H	$dd(br)$ 3.15
12-H	$s(br)$ 1.89
13-H	dq 4.99
13-H	$s(br)$ 4.98
OAc	s 2.33

$J(\text{Hz})$: $6\beta, 7\alpha = 11$; $7, 13 = 1$; $7, 8\alpha = 3.5$; $7, 8\beta = 13$; $8\alpha, 8\beta = 12$; $8\alpha, 9\alpha = 8$; $8\beta, 9\alpha = 8$; $8\beta, 9\beta = 8$; $9\alpha, 9\beta = 18$.



1720, 1650 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 460(1%) ($\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_7$); $-\text{C}_4\text{H}_9$ CO_2H 358(11); 358 $-\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ 258(27); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 85(42); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 83(100). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3 α -H *ddd* 5.43 ($J = 11, 5.5, 5.5$); 14-H *s* 1.04; $\text{OCOCH}_2\text{Me}_2$ *d*(*br*) 2.12 (2, $J = 7$, m 2.0(1), *d* 0.93 (6, $J = 7$). Die übrigen Signale sind identisch mit denen des Methylrestes von 18[5].

$\delta\alpha$ -[2-Hydroxymethylacryloyloxy]-1 β ,10 β -epoxy-furanooeremophilan (25). Farbloses, nicht frei von 24 erhaltenes Öl, IR: OH 3620; $\text{C}=\text{C}\text{O}_2\text{R}$ 1715, 1650; Furan 1572 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 332.162(11%) ($\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_5$); $-\text{RCO}_2\text{H}$ 230(100). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6 β -H *s*(*br*) 6.53; $\text{OCOC}(\text{CH}_2\text{OH})=\text{CH}_2$ *dt* 6.34 ($J = 1, 1$); *dt* 5.92 ($J = 1, 1$), *s*(*br*) 4.29(2); 13-H *d* 1.84 ($J = 1$). Die übrigen Signale sind identisch mit denen von 24[4].

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

LITERATUR

- Bohlmann, F., Ehlers, D., Zdero, C. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 2640 (dort weitere Lit.).
- Bohlmann, F. und Suwita, A. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 1759.
- Bohlmann, F., Zdero, C., Berger, D., Suwita, A., Mahanta, P. K. und Jeffrey, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 79.
- Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 2730.
- Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 3928.
- Kamthory, B. und Robertson, A. (1939) *J. Chem. Soc. (London)* 933.
- Murae, T., Tanahashi, Y. und Takahashi, T. (1968) *Tetrahedron* **24**, 2177.
- Hayashi, K., Nakamura, H. und Mitsuhashi, H. (1973) *Phytochemistry* **12**, 2931.
- Bohlmann, F. und Knoll, K. H. (1979) *Liebigs Ann. Chem.* (im Druck).
- Bohlmann, F., Knoll, K. H., Zdero, C., Mahanta, P. K., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., Le Van, N., Abraham, W. R. und Natu, A. A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 965.

* Ang = Angeloyl; iVal = Isovaleryl; Meacr = 2-Methylacryloyl; Ang(OH) = 4-Hydroxyangeloyl; Meacr(OH) = 2-Hydroxymethylacryloyl.