

EIN NEUES GUAJANOLID UND EIN SECOGUAJANOLID AUS *HELICHRYSUM SPLENDIDUM**

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 16 October 1978)

Key Word Index—*Helichrysum splendidum*; Inuleae; Compositae; new guaianolide; new secoguaianolide; sesquiterpene lactones.

Im Rahmen unserer Arbeiten über südafrikanische *Helichrysum*-Arten [1, 2] haben wir jetzt *H. splendidum* DC. untersucht. Die Wurzeln enthalten Germacren D (1), Terthienyl (4), Nerolidol (3) und das bereits aus *H. tenuifolium* isolierte chlosubstituierte Thiophen-Derivat 5 [2]. Die oberirdischen Teile ergeben die Kohlenwasserstoffe Germacren D (1), Bicyclogermacren (2) und Squalen, sowie das Dihydrochalkon (6), Spathulenol (9) und ein Flavon (7), das offensichtlich identisch ist mit einem bereits früher isolierten [3]. Zur Sicherung der Konstitution haben wir das Triacetat 8 dargestellt und das Substitutionsmuster dieses 8-Methoxyquercetin-Derivates geklärt.

Weiterhin isoliert man aus den oberirdischen Teilen zwei Sesquiterpenlactone. Das weniger polare Lacton der Summenformel $C_{15}H_{20}O_2$ ist nur durch DC an Silbernitrat-imprägniertem Kieselgel von 9 trennbar. Wie das UV-Maximum bei 246 nm erkennen läßt, muß ein hexasubstituiertes Dien vorliegen. Entsprechend

beobachtet man im 1H -NMR-Spektrum keine Signale für olefinische Protonen, dafür jedoch die für zwei olefinischen Methylgruppen (s. Tabelle 1). Weiterhin beobachtet man ein Methyldublett bei δ 1.29 ($J = 7$ Hz) sowie ein *ddd* 4.18 ($J = 11, 9, 4.5$), was auf ein Lacton mit hydrierter 11,13-Doppelbindung hindeutet. Entsprechend beobachtet man im IR-Spektrum eine Bande bei 1785 cm^{-1} . Doppelresonanzexperimente zeigen, daß ein 7,8-Lacton vorliegen muß, das offenbar *trans*-konfiguriert ist, wenn man die Signallagen und die Kopplungen mit denen analoger Lactone bekannter Konfiguration vergleicht. So liegen die Signale für 7-H und 11-H in einem Multiplett bei 2.35, die bei *cis*-Lactonen deutlich tiefer liegen sollten [4, 6]. Die Konfiguration an C-11 ist erst nach Zusatz von Eu(fod)_3 NMR-spektroskopisch erkennbar. Wie durch Doppelresonanz-Experimente gezeigt werden kann, beträgt die Kopplung $J_{7,11} = 11$ Hz, was mit einer α -ständigen Methylgruppe besser im Einklang steht als mit β -Konfiguration, wie Dreiding-Modelle erkennen lassen. Obwohl auch nach Eu(fod)_3 -Zusatz nicht alle Signale 1. Ordnung interpretierbar sind, lassen die Daten keine

*193. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 192. Bohlmann, F. und Mahanta, P. (1979) *Phytochemistry* 18, 887.

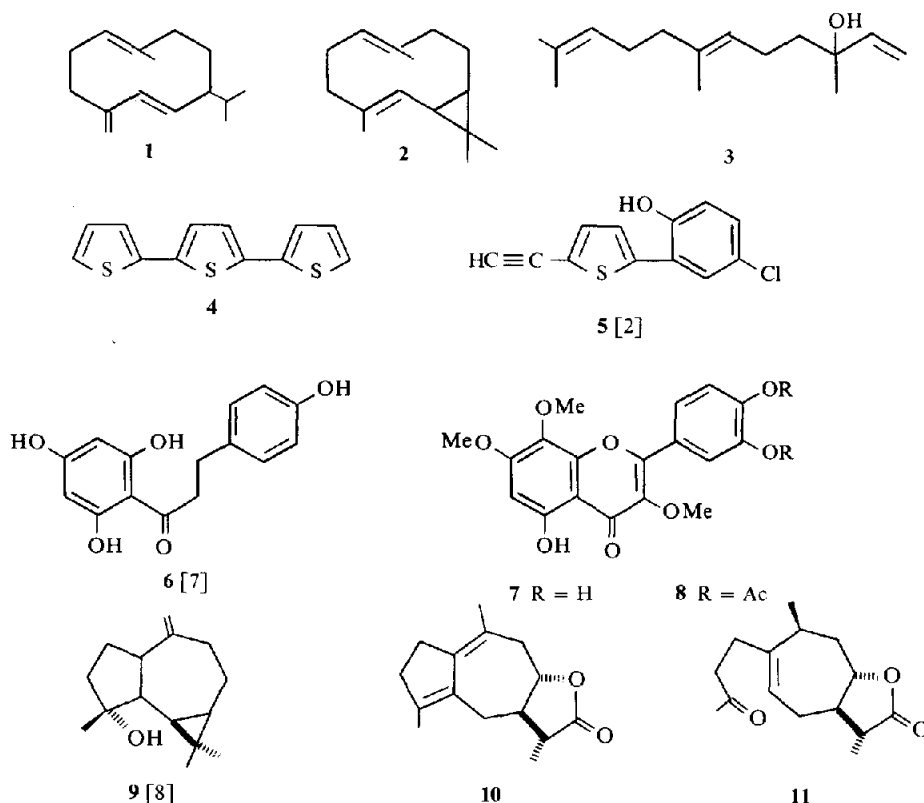


Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von **10** und **11** (270 MHz, TMS als innerer Standard, CDCl_3)

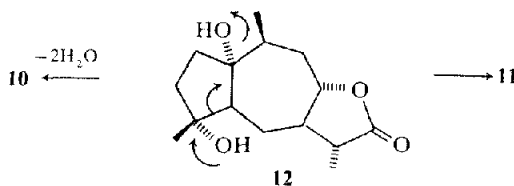
	10	+Eu(fod) ₃	11
2,3-H	<i>m</i> 2.5–2.25	<i>m</i> 2.5–2.7	<i>m</i> 2.6–2.3
5-H	—	—	<i>dd</i> (<i>br</i>) 5.37
6 α -H	<i>m</i> 2.5–2.25	<i>m</i> 2.9	} <i>m</i> 2.4–2.2
6 β -H	<i>d</i> (<i>br</i>) 2.89	<i>d</i> (<i>br</i>) 3.68	
7 α -H	<i>m</i> 2.35	<i>m</i> 3.5	
8 β -H	<i>ddd</i> 4.18	<i>ddd</i> 5.60	<i>ddd</i> 4.47
9 α -H	<i>dd</i> (<i>br</i>) 1.90	<i>m</i> ~ 3.3	<i>ddd</i> 1.98
9 β -H	<i>dd</i> (<i>br</i>) 2.84	<i>d</i> (<i>br</i>) 3.50	<i>ddd</i> 1.87
11-H	<i>m</i> 2.35	<i>dq</i> 5.24	<i>m</i> 2.25*
13-H	<i>d</i> 1.29	<i>d</i> 3.19	<i>d</i> 1.22
14-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.78	<i>s</i> (<i>br</i>) 2.03	<i>d</i> 1.15
15-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.75	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.94	<i>s</i> 2.15

$J(\text{Hz})$: bei **10**: 6 α ,6 β = 15; 7 α ,8 β = 9; 7 α ,11 β = 11; 8 β ,9 α = 11; 8 β ,9 β = 4.5; 11,13 = 7; bei **11**: 5,6 α = 9.5; 5,6 β = 5; 7 α ,8 β = 8; 8 β ,9 α = 3; 8 β ,9 β = 12; 9 α ,9 β = 14; 9 α ,10 β = 7; 9 β ,10 β = 12; 10 β ,14 = 7; 11,13 = 7 (10 α -H im *m* 2.3–2.6).

andere Struktur zu **10** möchten wir Helisplendiolid nennen.

Bei dem polareren Lacton mit der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ handelt es sich nach dem ^1H -NMR-Spektrum (s. Tabelle 1) zweifellos um ein Secoguajanolid, dem die Konstitution **11** zukommen dürfte. Für die Konfiguration an C-7, C-8 und C-11 sprechen die gleichen Argumente wie bei **10**. Die β -Konfiguration der Methylgruppe an C-10 ist der beobachteten Kopplungskonstanten zu entnehmen ($J_{9\alpha,10} = 12$; $J_{9\beta,10} = 7$). Wiederum sind nicht alle Signale 1. Ordnung interpretierbar. Jedoch ist das Multipllett für 2- und 3-H sehr ähnlich strukturiert wie beim analogen 2-Desacetoxyxanthinin [5, 6]. Weiterhin spricht auch das Fragmentierungsverhalten im Massenspektrum für diese Annahme. Wahrscheinlich sind **10** und **11** biogenetisch eng miteinander verwandt, und sie entstehen vermutlich aus dem 1,3-Dihydroxy-Derivat **12**, **10** durch Wasserabspaltung und **11** durch Fragmentierung (vgl. 6).

Sesquiterpenlactone sind bisher nicht aus *Helichrysum*-Arten isoliert worden. Guajanolide kommen jedoch in anderen Gattungen der Tribus Inuleae vor. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob weitere Arten derartige Lactone enthalten. Bisher sind praktisch auch kein Flavonole mit 3',4'-Substitution aus dieser Gattung isoliert worden, während solche ohne Substituenten am Phenylring sehr häufig beobachtet werden.



EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; ^1H -NMR: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile (Herbar Nr. 77/114, in Natal 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 mehrfache DC (Si gel GF 254). Als Laufmittel dienten Ether/Petrol-Gemische. Bereits bekannte Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Substanzen. 85 g Wurzeln ergaben 5 mg **1**, 2 mg **4**, 5 mg **3** und 2 mg **5**, während 200 g oberirdische Teile 25 mg **1**, 50 mg **2**, 10 mg Squalen, 25 mg **9** und 50 mg **10** (AgNO_3 -Si gel-DC, Ether/Petrol 1:3, dreimalige Entwicklung), 10 mg **6** und 10 mg **7** ergaben [Alle Daten, auch die des Triacetates **8** sind nur mit der Struktur vereinbar; (^1H -NMR: **7** (Aceton): 6-H *s* 6.50; 2'-H *d* 7.80; 5'-H *d* 7.03; 6'-H *dd* 7.69; OMe *s* 4.03 *s* 3.94 *s* 3.94; **8** (Aceton): *s* 6.93; *d* 8.08; *d* 7.50, *dd* 8.12; *s* 4.03; *s* 3.97; *s* 3.86; OAc *s* 2.36, *s* 2.35; *s* 2.34; $J_{2',6'}$ = 2; $J_{5',6'}$ = 8.5].

Helisplendiolid (**10**). Farbloses Öl, UV (Ether) λ_{max} = 246 nm; IR: γ -Lacton 1785 cm^{-1} . MS: $\text{M}^+ m/e$ 232.146 (100%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 232.146): $-\text{Me}$ 217 (12); $-\text{CHO}$ 203 (68).

$$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = \frac{589}{+78.4} \quad \frac{578}{+82.0} \quad \frac{546 \text{ nm}}{+93.5} \quad (c = 1.5, \text{CHCl}_3).$$

2-Desacetoxy-11 β ,13-dihydroxanthinin (**11**). Farbloses Öl, IR: γ -Lacton 1770: $\text{C}=\text{O}$ 1720 cm^{-1} . MS: $\text{M}^+ m/e$ 250.156 (16%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ 250.156): $-\text{MeCOMe}$ 192 (12); 192 + Me 177 (13); 177 - H_2 175 (8); 175 - $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 119 (100). $[\alpha]_{\text{D}} = +7$ ($c = 1.3, \text{CHCl}_3$).

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

LITERATUR

- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 641. (dort weitere Lit.).
- Bohlmann, F. und Abraham, W. R. (1979) *Phytochemistry* **18**, 839.
- Henrick, C. A. und Jefferies, P. R. (1965) *Tetrahedron* **21**, 3219.
- Herz, W., Aota, K., Holub, M. und Zamek, Z. (1970) *J. Org. Chem.* **35**, 2611.
- Rodriguez, E., Yoshioka, H. und Mabry, T. J. (1971) *Phytochemistry* **10**, 1145.
- Bohlmann, F., Mahanta, P., Jakupovic, J., Rastogi, R. und Natsu, A. A. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1165.
- Hillis, W. E. und Inoue, T. (1967) *Phytochemistry* **6**, 59.
- Moth, O., Repcak, M. und Sedmera, P. (1978) *Arch. Pharm.* **311**.