

NEUE DITERPENE UND WEITERE INHALTSSTOFFE AUS *HELICHRYSUM CALLICONUM* UND *HELICHRYSUM* *HETEROLASIMUM**

FERDINAND BOHLMANN und WOLF-RAINER ABRAHAM

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

(Eingegangen am 17 November 1978)

Key Word Index—*Helichrysum calliconum*; *H. heterolasium*; Inuleae; Compositae; new geranylterpinene derivatives; myrtenol acetate; new chalcone; new flavone.

Im Rahmen unserer breit angelegten Untersuchungen südafrikanischer *Helichrysum*-Arten [1] haben wir zwei weitere Vertreter untersucht. Die oberirdischen Teile von *H. calliconum* Harv. enthalten neben Squalen, dem Flavon **20** und Humulen (**4**) als Hauptinhaltsstoff die Diterpensäure **16**. Die Konstitution folgt aus den spektroskopischen Daten. Im Massenspektrum erkennt man das Vorliegen eines Methylcyclohexen-Derivates an der Retro-Dien-Spaltung ($M^+ - \text{Isopren}$), und die Stellung der Doppelbindungen und der Säuregruppe folgt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten (s. Tabelle 1). Es handelt sich also um ein Derivat des Geranyllimonens, das bisher nicht bekannt war. Wir möchten den Kohlenwasserstoff Helicallen nennen. Weiterhin isoliert man den Diterpenaldehyd **18** und den entsprechenden Alkohol **19**, den man auch durch Boranat-Reduktion aus **18** erhält.

Wieder folgen die Strukturen klar aus den NMR-Daten (s. Tabelle 1). Das Vorliegen eines konjugierten Aldehydes gibt sich durch das tq 6.47 ($J = 7, 1.5$) zu erkennen. Die Zuordnung der übrigen Signale wurden hier und bei den anderen Verbindungen durch Doppelresonanz-Experimente gesichert. Die Wurzeln ergeben nur das weitverbreitete Pentainen **1**, Farnesen (**2**) und β -Amyrin (**15**).

* 203. Mitt in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 202. Mitt. Bohlmann, F., Zdero, C., King, R. M. und Robinson, H. (1979) *Phytochemistry* **18**, 855.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **16–19** (270 MHz, TMS als innerer Standard, CDCl_3)

	16	17	18	19
3-H	<i>s</i> (br) 5.39	<i>s</i> (br) 5.40	<i>s</i> (br) 5.40	<i>s</i> (br) 5.40
8-H	<i>t</i> (br) 5.14	<i>t</i> (br) 5.13	<i>tq</i> 5.17	<i>m</i> 5.14
9-H	<i>dd</i> (br) 2.70	<i>dd</i> (br) 2.70	<i>dd</i> (br) 2.71	<i>dd</i> (br) 2.71
10-H	<i>t</i> (br) 5.11	<i>t</i> (br) 5.11	<i>t</i> (br) 5.12	<i>m</i> 5.14
12-H	<i>m</i> 1.98	<i>m</i> 1.98	<i>t</i> (br) 2.18	<i>t</i> (br) 2.00
13-H			<i>dt</i> 2.47	<i>dt</i> 2.12
14-H			<i>tq</i> 6.47	<i>t</i> (br) 5.40
15-H	<i>tq</i> 2.47	<i>tq</i> 2.46	—	—
16-H	—	—	<i>s</i> 9.38	<i>s</i> (br) 4.00
17-H	<i>d</i> 1.18	<i>d</i> 1.15	<i>d</i> 1.75	<i>s</i> (br) 1.68
18-H	<i>s</i> (br) 1.60	<i>s</i> (br) 1.61	<i>s</i> (br) 1.68	<i>s</i> (br) 1.64
19-H	<i>s</i> (br) 1.60	<i>s</i> (br) 1.62	<i>s</i> (br) 1.61	<i>s</i> (br) 1.61
20-H	<i>s</i> (br) 1.65	<i>s</i> (br) 1.65	<i>s</i> (br) 1.65	<i>s</i> (br) 1.65
O-Me	—	<i>s</i> 3.67	—	—

$J(\text{Hz})$: 8,9 = 9,10 = 14,15 = 15,17 = 7; bei **18**: 8,19 = 1,5; 12,13 = 13,14 = 7; 14,17 = 1,5.

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **21** (270 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$)

2,6-H	<i>d</i> 7.63
3,5-H	<i>d</i> 6.94
7-H	<i>dd</i> (br) 7.76
8-H	<i>d</i> 7.91
3'-H	<i>d</i> 6.01
5'-H	<i>d</i> 6.09
OMe	<i>s</i> 3.99
OH	<i>s</i> 14.33

$J(\text{Hz})$: 2,3 = 9; 7,8 = 15.5; 3',5' = 2.

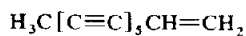
Die oberirdischen Teile von *H. heterolasium* Hilliard enthalten **3**, **5**, **11**, **12**, die bekannten Diterpene **6–10**, Myrtenol (**13**) sowie das offensichtlich noch nicht isolierte entsprechende Acetat **14**, dessen Konstitutionszuordnung aus den NMR-Daten folgt. Weiterhin isoliert man das Chalkon **21**, das offenbar noch nicht beschrieben ist. Das Substitutionsmuster dieser Verbindungen folgt aus den NMR-Daten (s. Tabelle 2). **22** haben wir bereits aus *H. chrysargyrum* isoliert [3]. Die Wurzeln liefern lediglich **1** und **3**.

Die aus den beiden Arten isolierten Inhaltsstoffe zeigen erneut, dass die Gattung *Helichrysum* recht komplex ist. Diterpene vom Typ **16**, **18** und **19** sind bisher noch nicht beobachtet worden. Jedoch haben wir aus *H. nudifolium* [2] einen sehr ähnlichen Kohlenwasserstoff, das Geranyl- α -terpinen isoliert. Die gleiche Pflanze enthält auch ähnliche Sesquiterpene wie **11** und **12**. Die Diterpene vom Typ **6–10** sind bei Compositen weit verbreitet, während bei *Helichrysum*-Arten am Phenylring nicht substituierte Flavone charakteristisch für diese Gattung zu sein scheinen.

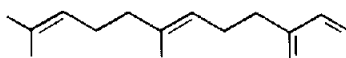
EXPERIMENTELLES

IR: Beckmann IR 9, CCl_4 bzw. CHCl_3 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 79 eV, Direkteinlass; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile 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). Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen von authentischem Material.

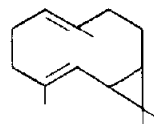
Helichrysum calliconum Harv. (Herbar Nr. 77/113): 40 g Wurzeln ergaben 0.3 mg **1**, 0.5 mg **2** und 1 mg **15**, während 160 g oberirdische Teile 3 mg Squalen, 7 mg **4**, 40 mg **18** (Ether/Petrol 1:10), 70 mg **19** (Ether/Petrol 1:3), 330 mg **16** (Ether/Petrol 1:1) und 100 mg **20** lieferten.



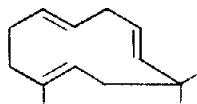
1



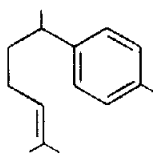
2



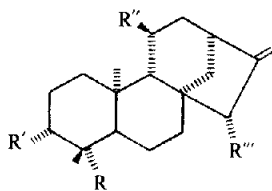
3



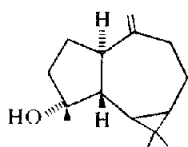
4



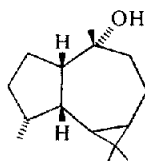
5



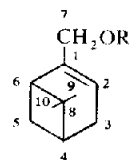
	6	7	8	9	10
R	CHO	CH ₂ O	CO ₂ H	CO ₂ H	CO ₂ H
R'	H	H	H	H	OAc
R''	H	H	H	OAc	H
R'''	H	H	OAc	H	H



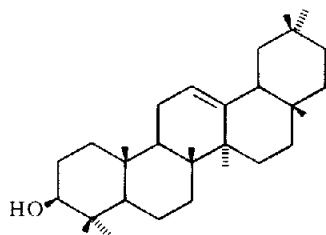
11



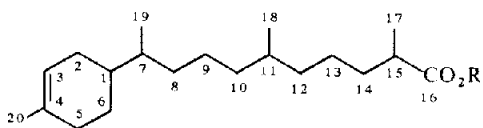
12



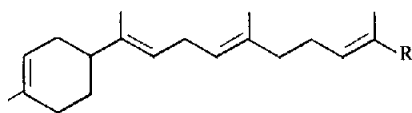
13 R = H
14 R = Ac



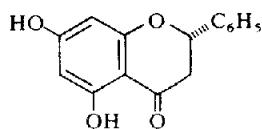
15



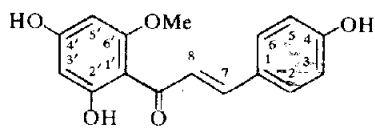
16 R = H
17 R = Me



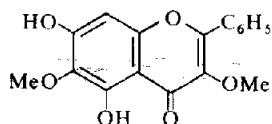
18 R = CHO
19 R = CH₂OH



20



21



22

Helichrysum heterolasium Hilliard (Herbar Nr. 77/280): 50 g Wurzeln ergaben 0.3 mg 1 und 1 mg 3, während 210 g oberirdische Teile 44 mg 3, 3 mg 5, 3 mg 6, 1.1 g 7, 78 mg 8, 145 mg 9, 82 mg 10, 16 mg 11, 8 mg 12, 42 mg 13, 30 mg 14 (Ether/Petrol 1:10), 47 mg 21 (Ether) und 40 mg 22 lieferten.

14,15-Dihydrohelicallen-16-säure (16). Farbloses Öl, IR: CO_2H 3500–2600, 1705 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 304.240 (37%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ 304.240); $-\text{Me}$ 289 (2); $-\text{Isopren}$ 236 (10) C_7H_9^+ 93 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+198.6} + \frac{578}{+207.7} + \frac{546 \text{ nm}}{+235.5} \quad (c = 3.4).$$

20 mg 16 wurden mit Diazomethan verestert. Nach DC (Ether/Petrol 1:10) erhielt man 19 mg 17, $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 1.

Helicallen-16-al (18). Farbloses Öl, IR: $\text{C}=\text{CHO}$ 2720, 1690, 1650 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 286.230 (13%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$ 286.230); $-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ (McLafferty) 202 (33); C_7H_9^+ 93 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+16.0} + \frac{578}{+18.0} + \frac{546 \text{ nm}}{+23.3} \quad (c = 1.0).$$

10 mg 18 reduzierte man in MeOH mit NaBH_4 . Nach DC (Ether/Petrol 1:3) erhielt man 7 mg 19, identisch mit dem Naturstoff.

Helicallen-16-ol (19). Farbloses Öl, IR: OH 3615 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 288.245 (3%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ 288.245); $-\text{H}_2\text{O}$ 270 (7); $-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ 202 (89) (McLafferty); C_7H_9^+ 93 (100).

1-Myrtenolacetat (14). Farbloses Öl, IR: OAc 1740, 1240; $\text{C}=\text{C}$ 3030, 1650 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* —; $-\text{Keten}$ 152 (5); $-\text{AcOH}$ 134 (14); 134 $-\text{Me}$ 119 (38); C_7H_9^+ 91 (100); MeCO^+

43 (42). $^1\text{H-NMR}$: *dddd* 5.57 (2-H); *d(br)* 2.34 (3-H); *d(br)* 2.25 (3'-H); *d(br)* 2.13 (4-H); *ddd* 2.42 (5-H); *d* 1.20 (5'-H); *d(br)* 2.13 (6-H); *dddd* 4.42 (7-H); *dddd* 4.49 (7'-H); *s* 1.34 (9-H); *s* 0.84 (10-H); *s* 2.06 (OAc) [*J* (Hz): 2,3 = 2.5; 3,3' = 1.5; 2,6 = 2,7 = 2,7' = 1.5; 3,3' = 16; 3,5 = 5.5; 5,5' = 8.5; 5,6 = 5.5; 7,7' = 13].

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-40.4} - \frac{578}{-42.0} - \frac{546 \text{ nm}}{-47.8} \quad (c = 0.46).$$

2,4,4'-Trihydroxy-6-methoxychalkon (21). Gelbgefärbtes Öl, IR: OH 3500–2600; $\text{C}=\text{O}$ 1650 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 286.084 (95%) (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$ 286.084); $-\text{H}$ 285 (100); $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 193 (41); $-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$ 167 (82). UV (Ether) λ_{max} 347 nm.

Anerkennung—Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal, danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials, das im März 1977 in Natal gesammelt wurde. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die finanzielle Unterstützung dankbar.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Ziesche, J. und Mahanta, P. K. (1979) *Phytochemistry* 18 (in press); Bohlmann, F. und Suwita, Ant. (1979) *Phytochemistry* 18, 885 (dort weitere Literatur).
2. Bohlmann, F., Zdero, C., Hoffmann, E., Mahanta, P. K. und Dörner, W. (1978) *Phytochemistry* 17, 1917.
3. Bohlmann, F., Zdero, C. und Ziesche, J. (1979) *Phytochemistry* 18 (in press).

MARGOTIANIN, A NEW DITERPENOID FROM *MARGOTIA GUMMIFERA*

BENJAMÍN RODRÍGUEZ and MARIANO PINAR

Instituto de Química Orgánica, C.S.I.C., Juan de la Cierva, 3, Madrid-6, Spain

(Received 2 November 1978)

Key Word Index.—*Margotia gummifera* (= *Elaeocelinum gummiferum*); Umbelliferae; diterpenoid; *ent*-atis-16-ene derivative; ^{13}C NMR data.

Abstract.—From the roots and aerial parts of *Margotia gummifera* a new natural diterpenic methyl ester, margotianin, has been isolated. Its structure was established as methyl *ent*-7 α -angeloxy-15 α -acetoxy-atis-16-en-19-oate almost exclusively by ^{13}C NMR spectroscopy.

INTRODUCTION

In a previous communication [1], we reported gummiferolic acid (1) and *ent*-kaur-16-en-19-oic acid as the major diterpenic constituents of the roots of *Margotia gummifera* (Desf.) Lange [= *Elaeocelinum gummiferum* (Desf.) Tutin]. A study of the less polar fractions of the roots extract and also of the diterpenic compounds extracted from the aerial parts of this plant, has now allowed the isolation of a minor diterpenic constituent, margotianin (2), which is a natural methyl ester with the *ent*-atis-16-ene skeleton.

RESULTS AND DISCUSSION

Margotianin (2), $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_6$, had an IR spectrum which showed strong ester (1720, 1695, 1265 cm^{-1}) and exocyclic methylene (3080, 1650, 920 cm^{-1}) absorptions and no $-\text{OH}$ bands. The ^1H NMR spectrum of compound 2 was very similar to that of gummiferolic acid (1) [1] with characteristic signals for an angelic ester axially oriented on a secondary carbon atom, an exocyclic methylene and two methyl groups attached to fully substituted carbon atoms (see Experimental). In addition, margotianin (2) showed signals for a methyl