

ZWEI NEUE PSEUDOGUAJANOLIDE AUS *TELEKIA SPECIOSA*\*

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 16 October 1978)

Key Word Index—*Telekia speciosa*; Inuleae; Compositae; new pseudoguaianolides; sesquiterpene lactones.

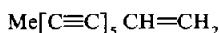
Die Gattung *Telekia*, die teilweise in die Gattung *Buphthalmum* eingegliedert wurde, besteht nur aus zwei Arten. *T. speciosa* (Schreber) Baumg. ist bereits chemisch untersucht worden. Neben dem weit verbreiteten Pentalin 1 [1] sind bisher nur drei Eudesmanolide isoliert worden [2]. Eine erneute Untersuchung der gleichen Art zeigt, daß weitere Inhaltsstoffe vorliegen. Neben bereits bekannten Verbindungen isoliert man zwei neue Sesquiterpenlactone, die Pseudoguaianolide 8 und 9.

Die Wurzeln von *Telekia speciosa* enthalten das Pentalin 1 [1], den Neroester 2 [4], das Thymolderivat 3 [5], sowie als Hauptinhaltsstoff Alantolacton (4) [2] und das Germacranolid 6 [6], während die oberirdischen Teile 1, 3, 4, Telekin (5) [2] und an Stelle von Isotelekin [2] das Lacton 7 [7] sowie zwei offenbar bisher nicht isolierte Lactone ergeben. Die weniger polare Verbindung mit der Summenformel  $C_{15}H_{20}O_3$  ist nach dem IR-Spektrum ein  $\gamma$ -Lacton, das zusätzlich noch eine Ketogruppe enthält, die offenbar einem 5-Ringketon zugeordnet werden muß ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, daß ein Methylenlacton vorliegt (s. Tabelle 1), bei dem es sich um ein Pseudoguaianolid handeln muß. Dieses ergibt sich eindeutig aus den Kopplungen für 6-H. Weiterhin erkennt man, daß ein 7,8-Lacton vorliegt. Die 3-Stellung der Ketogruppe ergibt sich aus dem Verg-

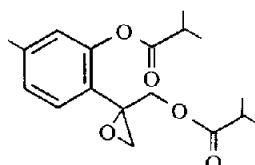
Tabelle 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 8 und 9 (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard)

H	8	9
1 $\alpha$	ddd 2.10	m 2.15
2 $\alpha$	m 2.20	m 2.20
2 $\beta$	m 1.60	m 1.53
3 $\alpha$	m 2.20	m 2.20
3 $\beta$	m 2.45	m 2.45
6 $\alpha$	dd 2.50	—
6 $\beta$	dd 1.52	dd 4.02
7 $\alpha$	dddd 2.80	dddd 2.89
8 $\beta$	ddd 4.28	ddd 4.39
9 $\alpha$	ddd 1.42	ddd 1.48
9 $\beta$	m 2.45	d(br) 2.46
10 $\beta$	m 1.93	dddq 1.85
13	d 6.19	d 6.22
13'	d 5.51	d 6.00
14	d 1.10	d 1.11
15	s 1.03	s 1.04
OH	—	d 2.98

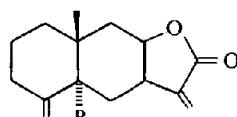
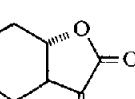
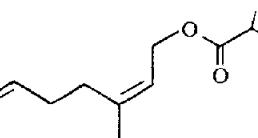
$J(\text{Hz})$ : 1 $\alpha$ , 2 $\alpha$  ~9; 1 $\alpha$ , 2 $\beta$  ~5; 1, 10 = 11; 6 $\alpha$ , 6 $\beta$  = 15; 6 $\alpha$ , 7 $\alpha$  = 5.5; 6 $\beta$ , 7 $\alpha$  = 11 (bei 8: 8.5; 6 $\beta$ , OH 2.5); 7 $\alpha$ , 8 $\beta$  = 9 (bei 8: 10); 7 $\alpha$ , 13 = 3.5; 7 $\alpha$ , 13' = 3.2 (bei 8: 13, 13' = 0.5); 8 $\beta$ , 9 $\alpha$  = 9; 8 $\beta$ , 9 $\beta$  = 3; 9 $\alpha$ , 9 $\beta$  = 13; 9 $\alpha$ , 10 $\beta$  = 11; 9 $\beta$ , 10 $\beta$  = 4.5; 10 $\beta$ , 14 = 6.5.



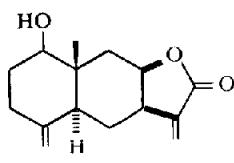
1 [1]



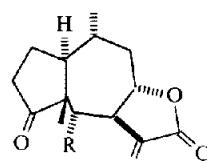
3 [5]

4 R = H [2]  
5 R = OH [2]

6 [6]



7 [7]

8 R = H  
9 R = OH

leich der NMR-Signale mit denen anloger Sesquiterpene. Auch die  $\alpha$ -Stellung der 10-Methylgruppen ist aus dem NMR-Spektrum zu entnehmen. Durch Doppelresonanzexperimente lassen sich die entsprechenden Kopplungen ermitteln ( $J_{1\alpha,10}$  und  $J_{9\alpha,10} = 11$  Hz und  $J_{9\beta,10} = 4.5$  Hz). Wie am Modell zu erkennen ist, läßt sich das nur mit der Konfiguration **8** vereinbaren. Es handelt sich also um ein 2,3-Dihydroaromaticin. Auch die übrigen NMR-Signale lassen sich eindeutig zuordnen, so daß auch die *trans*-Konfiguration des Lactonringes sicher sein dürfte, was auch mit den gemessenen CD-Kurven in Einklang steht.

Bei der polareren Verbindung handelt es sich nach den spektroskopischen Daten offensichtlich um das  $6\alpha$ -Hydroxy-Derivat **9**. Entsprechend beobachtet man im NMR-Spectrum für 6-H jetzt ein Doppeldoublett ( $J_{6\beta,7\alpha} = 9.5$ ;  $J_{6\beta,\text{OH}} = 2.5$ ). Die übrigen Signale werden bis auf das für das eine Proton an C-13 nur geringfügig gegenüber denen von **7** beeinflußt (s. Tabelle I). Jedoch ist beim Spektrum von **9** das Signal für 10-H auch ohne Entkopplungsexperimente klar interpretierbar.

Die Inhaltsstoffe zeigen eine klare Differenzierung zu denen von *Buphthalmum*-Arten [3], so daß auch aus chemischer Sicht eine Differenzierung in zwei Gattungen angebracht scheint.

#### EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9,  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker WH 270; MS: Varian-MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter,  $\text{CHCl}_3$ ; CD: Dichrographe Mark III, Ether. Die aus Samen vom Botanischen Garten Chelsea angezogenen Pflanzenteile (Herbar Nr. 77/1160) 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 mehrfache DC (Si gel, GF 254) getrennt. Als Laufmittel dienten Ether/Petrol-Gemische. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Verbindungen. 400 g Wurzeln ergaben

10 mg **1**, 30 mg **2**, 36 mg **3**, 2.5 g **4** und 500 mg **6**, während 2.4 kg oberirdische Teile 5 mg **1**, 20 mg **3**, 1 g **4**, 20 mg **5**, 40 mg **7**, 30 mg **8** (Ether/Petrol 1:1) und 55 mg **9** (Ether/Petrol 3:1) ergaben.

**2,3-Dihydroaromaticin (8).** Farblose Kristalle aus Ether, Schmp. 151°. IR:  $\gamma$ -Lacton 1775; 5-Ringketon 1740;  $\text{C}=\text{C}$  1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  248.141 (100 %) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$  248.141); – Me 233 (15); 233 – CHO 204 (47).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+115} \quad \frac{578}{+121.4} \quad \frac{546}{+140} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+266.8} \quad (c = 0.7).$$

CD(Ether):  $\Delta\epsilon_{218} + 1.73$ .

**6 $\alpha$ -Hydroxy-2,3-dihydroaromaticin (9).** Farblose Kristalle aus Ether, Schmp. 124°. IR: OH 3600;  $\gamma$ -Lacton 1775; 5-Ringketon 1730;  $\text{C}=\text{C}$  1660  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  264.136 (51 %) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$  264.136); – Me 249 (55); –  $\text{H}_2\text{O}$  246 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+116} \quad \frac{578}{+122} \quad \frac{546}{+142} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+234} \quad (c = 0.7).$$

CD(Ether):  $\Delta\epsilon_{315} + 1.46$ ;  $\Delta\epsilon_{306} + 2.05$ ;  $\Delta\epsilon_{295} + 2.11$ ;  $\Delta\epsilon_{248} - 0.37$ ;  $\Delta\epsilon_{220} + 2.21$ .

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

#### LITERATUR

- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
- Benesova, V., Herout, V. und Sorm, F. (1961) *Coll. Czech. Chem. Commun.* **26**, 2916.
- Bohlmann, F. und Berger, E. (1965) *Chem. Ber.* **98**, 883; Bohlmann, F. und Zdero, C. (1971) *Chem. Ber.* **104**, 958.
- Bohlmann, F., Zdero, C. und Faass, U. (1973) *Chem. Ber.* **106**, 2904.
- Bohlmann, F., Niedballa, V. und Schulz, J. (1969) *Chem. Ber.* **102**, 864.
- Bohlmann, F., Mahanta, P., Jakupovic, J., Rastogi, R. und Natu, A. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1165.
- Herz, W. und Viswanathan, N. (1964) *J. Org. Chem.* **29**, 1022.