

EIN NEUES DITERPEN UND WEITERE INHALTSSTOFFE AUS *BACCHARIS*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN†, WERNER KNAUF†, ROBERT M. KING‡ und HAROLD ROBINSON‡

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

‡ Smithsonian Institution, Department of Botany, Washington, DC 20560, U.S.A.

(Eingegangen am 7 November 1978)

Key Word Index—*Baccharis latifolia*; *B. genistelloides*; *B. tricuneata*; Compositae; new clerodane dilactone; new eudesmane aldehyde; new *p*-coumaric acid derivatives.

Abstract—The investigation of nine further *Baccharis* species afforded in addition to known compounds three new *p*-coumaric acid derivatives, a new eudesmane aldehyde and a clerodane dilactone. The structures are elucidated by spectroscopic methods. The chemotaxonomic situation in this genus is still not very clear. The compounds isolated are not very characteristic, as very similar ones are present in other genera of the tribe to which *Baccharis* belongs.

EINLEITUNG

Aus der ca 400 Arten umfassenden, weitgehend süd-amerikanischen Gattung *Baccharis* sind bereits ca 20 Arten untersucht worden. Neben Flavonen, einigen Acetylenverbindungen und Triterpen [1] sind vor allem verschiedene Clerodan-Derivate [2–4] und aus *B. megapota mica* spezielle, recht komplexe Sesquiterpen-Derivate isoliert worden [5]. Die bisherigen Ergebnisse zeigen noch kein klares Bild über evt. vorhandene chemotaxonomische Gesetzmäßigkeiten. Wir haben daher weitere, in Bolivien und Ecuador heimische Arten untersucht. Neben bereits bekannten Verbindungen werden fünf neue isoliert und in ihrer Struktur geklärt.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die Wurzeln von *B. latifolia* (R. et P.) Pers. liefern in kleiner Menge ein Sesquiterpen der Summenformel

* 196. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 195. Mitt. Bohlmann, F. und Knoll, K. H. (1979) *Phytochemistry* 18, 995.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von 13 (270 MHz, CDCl₃, TMS als innerer Standard)

1α-H	dd	1.37
1β-H	ddd	1.83
2β-H	ddd	4.15
3α-H	dd	2.02
3β-H	dd	2.96
6-H	s(br)	6.92
8α-H	m	2.32
8β-H	ddd	2.19
9α-H	dd	1.62
9β-H	ddd	1.72
11-H	qq	2.41
12,13-H	d	1.11
14-H	s	1.13
15-H	s	10.34

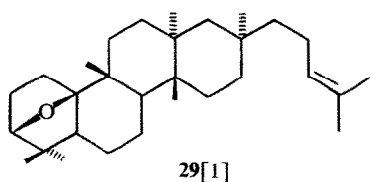
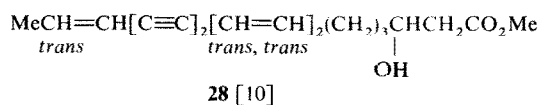
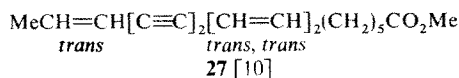
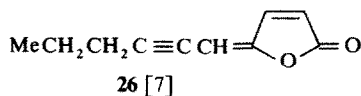
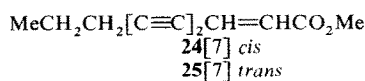
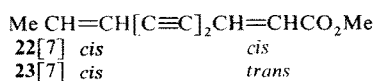
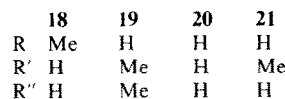
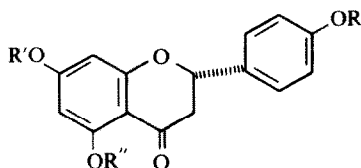
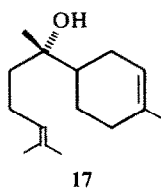
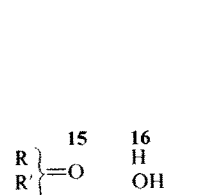
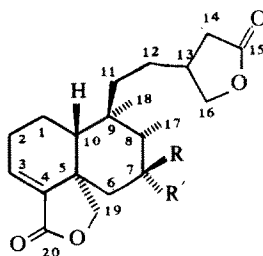
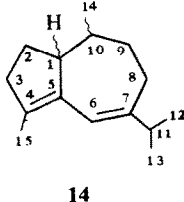
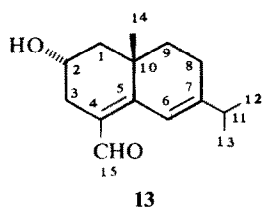
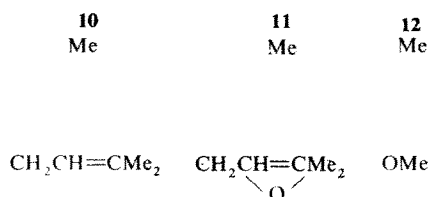
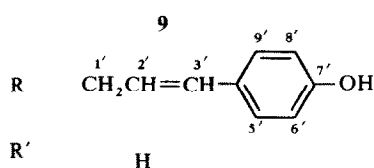
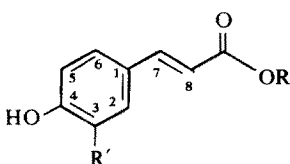
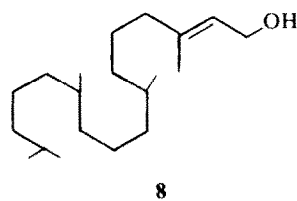
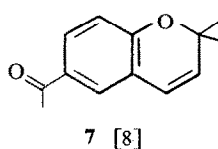
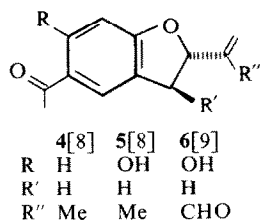
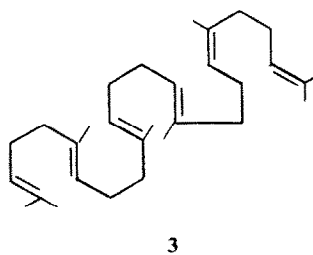
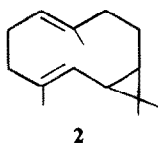
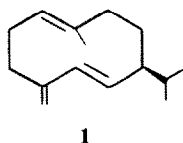
J(Hz): 1α,1β = 12; 1α,2β = 12; 1β,2β = 4; 2β,3α = 12; 2β,3β = 6; 3α,3β = 18; 8α,8β = 18; 8α,9α = 6; 8β,9α = 6; 8β,9β = 2; 11,12 = 11,13 = 7.

C₁₅H₂₂O₂, das nach dem IR-Spektrum eine OH- und eine konjugierte Aldehydgruppe enthält. Das UV-Maximum bei 290 nm zeigt, daß offenbar ein Dienal vorliegt. Das ¹H-NMR-Spektrum (s. Tabelle 1) läßt erkennen, daß eine sekundäre äquatoriale OH-Gruppe vorhanden ist, und daß das entsprechende C-Atom, das die OH-Gruppe trägt, von zwei Methylengruppen flankiert ist [ddd 4.15 (*J* = 12, 10, 6, 4)]. Da dieses Signal, wie Doppelresonanz-Experimente zeigen, mit den Methylenprotonen neben der Aldehydgruppe koppeln, und da alle übrigen Daten das Vorliegen eines Eudesman-Systems verlangen, kommt für den Naturstoff nur die Konstitution 13 in Betracht. Die oberirdischen Teile enthalten neben Squalen (3) und Germacren D (1) einen weiteren Kohlenwasserstoff, dessen spektroskopische Daten für die Struktur 14 sprechen. Einen entsprechenden Kohlenwasserstoff mit offensichtlich unterschiedlicher Stereochemie haben wir aus einer *Parthenium*-Art seen as pairs of doublets (*J* = 8.4–9.6 Hz), H-5 being

Tabelle 2. ¹H-NMR-Daten von 15 und 16 (270 MHz, CDCl₃)

	15	16
2-H	m 2.50	m 2.50
2'-H	m 2.34	m 2.35
3-H	dd 6.86	dd 6.72
6-H	d 2.70	m 2.0
6'-H	d(br) 2.36	dd 2.35
7-H		ddd 4.11
8-H	q 2.58	
13-H	m 2.57	m 2.50
14-H	ddd 2.21	ddd 2.19
14'-H	dd 2.71	dd 2.70
16-H	ddd 3.97	ddd 3.94
16'-H	dd 4.48	dd 4.47
17-H	d 0.99	d 1.04
18-H	s 0.64	s 0.87
19-H	dd 3.92	dd 3.91
19'-H	d 4.01	d 5.30

J(Hz): 2,3 = 7.5; 2',3 = 2.5; 6,6' = 12; 8,17 = 7; 13,14 = 8; 13,14' = 8; 13,16 = 7; 13,16' = 7; 14,14' = 17; 14,16 = 3; 16,16' = 9; bei 15: 6α,7β = 6β,7β = 7β,8β ~ 2.



29 [1]

isoliert [6]. Bis auf die Lage des Signals für die 10-Methylgruppe sind alle NMR-Daten fast identisch. Aus Substanzmangel war jedoch eine Sicherung der Stereochemie nicht möglich, so daß die Konfiguration an C-1 und C-10 unklar ist. Flus einer *Athanasia*-Art haben wir den gleichen Kohlenwasserstoff isoliert [11].

Die Wurzeln von *B. genistelloides* (Lam.) Pers. ergeben nur Squalen (3), während die oberirdischen Teile neben 1, 2 und 8 ein Dilacton liefern, dem offenbar die Konstitution 15 zukommt. Das entsprechende 7 α -Hydroxy-Derivat 16 ist kürzlich aus *B. trimera* isoliert worden [4] und auch bereits zum Keton 15 oxidiert worden. Die ¹H-NMR-Daten (s. Tabelle 2) stimmen gut mit den angegebenen überein. Mit Boranat erhält man einen Alkohol, dessen Daten ebenfalls mit den angegebenen übereinstimmen, so daß die Konstitution gesichert ist.

Die Wurzeln von *B. tricuneata* var. *ruiziana* Cuatr. enthalten die *p*-Hydroxyacetophenon-Derivate 4–7, während die oberirdischen Teile neben nicht identifizierten Triterpenen die *p*-Coumars äure-Derivate 9–11 liefern, die offenbar noch nicht bekannt sind. Die ¹H-NMR-Daten (s. Tabelle 3) sind nur mit der angegebenen Konstitution vereinbar.

Während die Wurzeln von *B. chilco* HBK keine definierten Verbindungen liefern, erhält man aus den oberirdischen Teilen 1, 3 und 17. Auch die oberirdischen Teile von *B. ulcina* H. et A. ergeben nur 1 und 2, während die Wurzeln wie die von *B. juncea* (Lehrn.) Desf. nichts Definiertes liefern. Die oberirdischen Teile enthalten 6 und 12. Wurzeln und oberirdische Teile von *B. caespitosa* (R. et P.) Pers. ergeben keine definierten Substanzen. Wurzeln und oberirdische Teile von *B. pedunculata* (Mill.) Cuatr. liefern dagegen die Acetylenverbindungen 22–26 sowie 1 und Baccharisoxid (29). Aus den Wurzeln von *B. trinervis* var. *rhexoides* (HBK) Baker isoliert man ebenfalls 22, und aus den oberirdischen Teilen 27, 28 und 21. Die oberirdischen Teile von *B. alaternoides* HBK liefern dagegen nur die Flavanone 18–20 (s. Tabelle 4).

Überblickt man die jetzt vorliegenden Ergebnisse der Gattung *Baccharis*, so erkennt man, daß zumindest von der Chemie her keine einheitliche Linie feststellbar ist. Während einige Arten Acetylenverbindungen enthalten, die auch in anderen Gattungen der Tribus beobachtet worden, findet man bei anderen keine derartigen Substanzen und an ihrer Stelle z.T. recht unterschiedliche

Tabelle 4. Inhaltsstoffe der untersuchten Arten

Art*	g	Wurzel	g	Oberirdische Teile
<i>B. latifolia</i> (R. et P.) Pers. (RMK 7431)	200	5 mg 13 (Ether/Petrol 1:1)	125	30 mg 1, 2 mg 3, 10 mg 14
<i>B. genistelloides</i> (Lam.) Pers. (RMK 7468)	40	2 mg 3	150	25 mg 1, 20 mg 2, 25 mg 8, 40 mg 15 (Ether)
<i>B. tricuneata</i> var. <i>ruiziana</i> Cuatr. (RMK 7508)	150	10 mg 4, 10 mg 5, 10 mg 6, 10 mg 7	160	45 mg 9 (Ether/Petrol 3:1), 600 mg 10 (Ether/Petrol 1:1), 5 mg 11 (Ether/Petrol 1:1)
<i>B. juncea</i> (Lehrn.) Desf. (RMK 7523)	200	—	350	2 mg 6, 5 mg 12
<i>B. ulcina</i> H. et A. (RMK 7622)	90	—	60	2 mg 1, 2 mg 2
<i>B. chilco</i> HBK (RMK 7426)	15	—	40	5 mg 1, 5 mg 3, 10 mg 17
<i>B. caespitosa</i> (R. et P.) Pers. (RMK 7528)	25	—	40	—
<i>B. pedunculata</i> (Mill.) Cuatr. (RMK 7004)	80	4 mg 22, 7 mg 23, 22 mg 24, 7 mg 25, 20 mg 29	50	25 mg 1, 150 mg 24, 85 mg 25, 10 mg 26
<i>B. trinervis</i> var. <i>rhexoides</i> (HBK) Baker (RMK 6948)	28	7 mg 22	25	25 mg 27, 5 mg 28, 5 mg 21
<i>B. alaternoides</i> HBK (RMK 6966)	30	—	75	20 mg 18, 1 mg 19, 30 mg 20

* In Klammern Herbar Nr.

Verbindungen. Für eine klare Diskussion der Situation sind jedoch sicher weitere Untersuchungen sowohl von chemischer als auch von botanischer Seite notwendig.

Tabelle 3. ¹H-NMR-Daten von 9–11 (270 MHz, CDCl₃)

	9*	9-Acetat†	10‡	11‡
2-H	<i>d</i> 7.58	<i>d</i> 7.56	<i>d</i> 7.29	<i>d</i> 7.25
3-H	} <i>d</i> 6.92	} <i>d</i> 7.14	—	—
5-H			<i>d</i> 6.81	<i>d</i> 6.84
6-H	<i>d</i> 7.58	<i>d</i> 7.56	<i>dd</i> 7.28	<i>dd</i> 7.33
7-H	<i>d</i> 7.66	<i>d</i> 7.71	<i>d</i> 7.64	<i>d</i> 7.62
8-H	<i>d</i> 6.40	<i>d</i> 6.44	<i>d</i> 6.28	<i>d</i> 6.30
1'-H	<i>dd</i> 4.80	<i>dd</i> 4.87	<i>d</i> (<i>br</i>) 3.36	{ <i>dd</i> 2.80 <i>dd</i> 3.09
2'-H	<i>dt</i> 6.25	<i>dt</i> 6.32	<i>t</i> (<i>br</i>) 5.32	<i>dd</i> 3.85
3'-H	<i>dt</i> 6.69	<i>dt</i> 6.70	—	—
Me	—	—	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.77, 1.78	<i>s</i> 1.35, 1.38
OMe	—	—	<i>s</i> 3.80	<i>s</i> 3.79

* 5',9'-H *d* 7.36; 6',8'-H *d* 6.84; *J*(Hz): 2,3 = 9; 7,8 = 16; 1',2' = 7; 2',3' = 16.

† 5',9'-H *d* 7.42; 6',8'-H *d* 7.07; OAc 2.31, 2.29.

‡ *J*(Hz): 2,6 = 2; 5,6 = 9; 7,8 = 16; 1',1' = 17; 1',2' = 5.

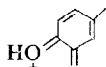
EXPERIMENTELLES

UV: Beckman DK 1, Ether; IR: Beckman IR 9, CCl₄; ¹H-NMR: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direktteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter. Die lufttrocken zerkleinerten, in Bolivien gesammelten 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 authentischer Verbindungen.

p-Cumarsäure-(4-hydroxycinnamyl)-ester (9). Farbloses Öl, IR: OH 3400; C=C CO₂R 1680; Aromat 1605, 1590 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 296.105 (8%) (ber. für C₁₈H₁₆O₄ 296.105); -CH₂CH=CH C₆H₅OH 164(100) HOC₆H₄CH=CHCO⁺ 147(61). 10 mg 9 in 1 ml Ac₂O erwärmte man 1 hr auf 70°. Nach Eindampfen i. Vak. reinigte man durch DC (Ether/Petrol

1:3) und erhielt 12 mg des Diacetats, farbloses Öl, $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 3.

3-(3,3-Dimethylallyl)-p-cumarsäuremethylester (**10**). Farbloses Öl, IR: OH 3600; $\text{C}=\text{C}$ CO_2R 1705, 1640; Aromat 1610 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 246.126 (100%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 246.126); $-\text{CO}_2\text{Me}$ (A) 191(91).



3-(3-Methyl-2,3-epoxybutyl)-p-cumarsäuremethylester (**11**). Farbloses Öl, IR: OH 3600; $\text{C}=\text{C}$ CO_2R 1720, 1645 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 262.125 (100%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 262.125); $-\text{OCH}_3$ 231(22); A 191(88).

2 α -Hydroxy-eudesman-4,6-dien-15-ol (**13**). Farbloses Öl, IR: OH 3630; $\text{C}=\text{C}$ CHO 1665, 1630 cm^{-1} . UV (Ether: λ_{max} = 290 nm. MS: M^+ m/e 234.162 (31%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ 234.162); $-\text{Me}$ 219(8); $-\text{H}_2\text{O}$ 216(7); $-\text{C}_3\text{H}_7$ 161(100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+242} + \frac{578}{+253} + \frac{546}{+298} + \frac{436\text{ nm}}{+625} \quad (c = 1.3).$$

7-Oxo-16,19-dihydroxy-3,4-dehydroclerodan-15,20-disäure-dilacton (**14**). Farbloses, zähes Öl, IR: γ -Lacton 1775; $\text{C}=\text{O}$ 1710 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 346 (10%) ($\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_5$); $-\text{Me}$ 331(2); $-\text{CHO}$ 317(8); C_7H_9^+ 93(100). 15 mg **15** wurden in 1 ml MeOH mit 20 mg NaBH_4 reduziert. Nach DC erhielt man 12 mg **16**, identische Daten mit denen in der Lit. [4] angegebenen.

LITERATUR

1. Anthonson, T., Bruun, T., Hemmer, E., Holme, P., Lanvik, A., Sunde, E. und Sörensen, N. A. (1970) *Acta Chem. Scand.* **24**, 2429; Silva, M., Mundaco, J. M. und Sammes, P. G. (1971) *Phytochemistry* **10**, 1942; Dominguez, X. A., Sanchez, H., Merijanlian, B. A. und Rojas, M. P. (1972) *Phytochemistry* **11**, 2628.
2. Wagner, H., Seitz, M., Lotter, H. und Herz, W. (1978) *J. Org. Chem.* **43**, 3339.
3. Guerrero, C. und Romo de Vivar, A. (1973) *Rev. Latinoam. Quim.* **4**, 178.
4. Herz, W., Pilotti, A. M., Söderholm, A. C., Shuhama, K. K. und Vichewski, W. (1977) *J. Org. Chem.* **42**, 3913.
5. Kupchan, S., Streelman, D., Jarvis, D., Dailey, R., Jr. und Sneder, A. (1977) *J. Org. Chem.* **42**, 4221.
6. Bohlmann, F., Zdero, C. und Lonitz, M. (1977) *Phytochemistry* **16**, 575.
7. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
8. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1970) *Chem. Ber.* **103**, 90.
9. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1979) *Phytochemistry* **18**, 179.
10. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1970) *Chem. Ber.* **103**, 2327.
11. Bohlmann, F. und Knoll, K. H. (1979) *Phytochemistry* **18**, 995.