

NOTONIPETRON, EIN NEUES SESQUITERPENKETON AUS *NOTONIA PETRAEA**

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

(Eingegangen am 7 November 1978)

Key Word Index—*Notonia petraea*; Senecioneae; Compositae; new sesquiterpene derivative.

Die Gattung *Notonia*, Tribus Senecioneae, ist chemisch noch wenig untersucht worden. Lediglich aus *N. grandiflora* sind einige Triterpene [1] und Flavone [2] isoliert worden.

Die oberirdischen Teile der in Ostafrika heimischen *N. petraea* R. E. enthalten ebenfalls die Triterpene Lupenon (5) und 3-epi-Lupeol (6) sowie das Acylpyrrol 7 [3]. Daneben isoliert man eine optische aktive Verbindung der Summenformel $C_{22}H_{34}O_5$, bei der es sich offensichtlich um ein Acetat handelt, das noch einen Isovaleryloxy-Rest enthält, wie aus den spektroskopischen Daten zu ersehen ist. Da jedoch nach der Summenformel eine weitere O-Funktion vorhanden ist, haben wir die Verbindung mit Boranat umgesetzt. Dabei erhält man ein Carbinol, bei dem es sich nach dem 1H -NMR-Spektrum um einen sekundären Alkohol handelt [ddd 4.56 ($J = 10, 10.5, 6.5$)]. Durch partielle

Verseifung läßt sich das Reduktionsprodukt in ein Diol überführen, das den Isovaleryloxy-Rest noch enthält. Mit Alanat erhält man schließlich ein Triol, das zur Reinigung in das Triacetat übergeführt wird.

Eine systematische Analyse der 1H -NMR-Spektren des Naturstoffs und der dargestellten Derivate (s. Tabelle 1) führt zu den Konstitutionen 1–4. Es handelt sich also um ein Derivat des aus Araliaceen isolierten Oplopanons bzw. des Abrotanifolons, das wir aus *Senecio*-Arten isoliert haben [4, 5].

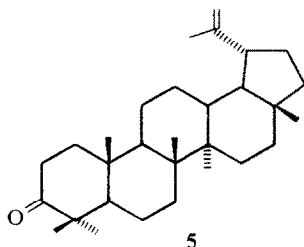
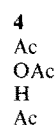
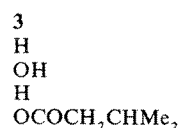
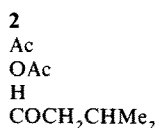
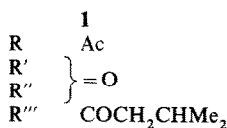
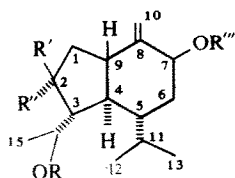
Die Stellung der Esterfunktionen folgt einerseits aus den NMR-Daten sowie aus dem Ergebnis der partiellen Verseifung, das anzeigt, daß die Acetat-Gruppe an C-14 steht. Die 7β -Stellung des Isovaleryloxy-Restes folgt aus der Lage des betreffenden Doppel-doublets und aus Doppelresonanz-Experimenten. Die Konfiguration an C-3, C-4, C-5 und C-9 ergibt sich ebenfalls aus den Kopplungskonstanten, wenn man die Winkel an Dreiding-Modellen betrachtet. Alle Zuordnungen wurden durch Entkopplungen gesichert. Sie stimmen überein mit denen des Abrotanifolons [4],

* 197. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 196. Mitt. Bohlmann, F. und Knauf, W. (1979) *Phytochemistry* 18, 1011.

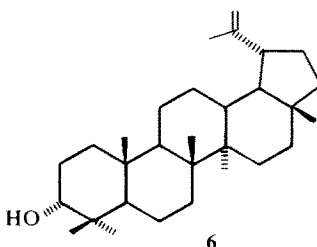
Tabelle 1. 1H -NMR-Spektren des 1–4

	1 (CDCl ₃)	1 (C ₆ D ₆)	2 (CDCl ₃)	3 (CDCl ₃)	4 (C ₆ D ₆)
1 α -H		m 2.37			m 1.58
1 β -H		m 2.08			m 2.10
2 α -H			ddd 4.56	ddd 4.63	ddd 5.43
3 β -H	m 2.52	m 2.37	ddd 2.25	ddd 2.37	ddd 2.49
4 α -H	} m 1.2	} m 1.2–1.0			ddd 1.17
6 α -H					ddd 1.08
6 β -H	ddd 1.92	ddd 1.91	ddd 1.95	ddd 1.94	ddd 1.84
7 α -H	dd(br) 5.57	dd(br) 5.66	dd(br) 5.48	dd(br) 5.48	dd(br) 5.59
9 β -H	m 2.40	m 2.37			m 2.10
10-H	s(br) 5.13	s(br) 4.98	s(br) 5.02	s(br) 5.01	s(br) 5.01
10'-H	s(br) 4.79	dd 4.49	s(br) 4.83	s(br) 4.80	dd 4.67
11-H	m 2.31	m 2.1			m 2.24
12-H	d 0.98	d 0.86	d 0.93	d 0.92	d 0.87
13-H	d 0.78	d 0.59	d 0.75	d 0.70	d 0.63
14-H	dq 5.10	dq 5.12	dq 5.29	dq(br) 4.08	dq 5.14
15-H	d 1.22	d 1.04	d 1.51	d 1.48	d 1.28
OAc	s 2.11	s 1.81	s 2.09		{ s 1.79 s 1.79 s 1.70
OCOR	d(br) 2.18	m 2.05 (3H)	d(br) 2.17	d(br) 2.18	
	m 2.06	d 0.88	m 2.04	m 2.08	
	d 0.94	d 0.87	d 0.94	d 0.95	

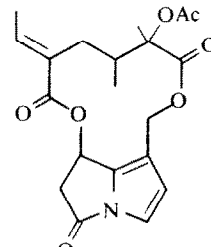
J (Hz) bei 1: 3,14 = 3; 6 α ,6 β = 14; 6 α ,7 α = 6 β ,7 α = 3; 7 α ,10' = 9 β ,10' = 1.5; 11,12 = 11,13 = 14,15 = 7; 2',3' = 3',4' = 4',5' = 7; bei 2–4: 1 α ,2 α = 10.5; 1 β ,2 α = 6.5; 1 α ,9 β = 12; 2 α ,3 β = 10; 3 β ,4 α = 9; 3,14 = 3; 4 α ,5 β = 10; 4 α ,9 β = 10; 5 β ,6 α = 10; 6 α ,6 β = 14; 6 α ,7 α = 6 β ,7 α = 3; 7 α ,10' = 1; 9 β ,10' = 2; 11,12 = 11,13 = 14,15 = 7.



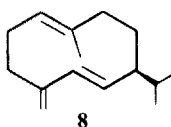
5



6



7



8

bei dem jedoch ein weiterer Esterrest und ein 11,12-Epoxid vorliegt. **1** möchten wir Notonipetron nennen.

Die Wurzeln ergaben lediglich Germacren D(**8**).

Die isolierten Inhaltsstoffe lassen eine enge Beziehung der Gattung *Notonia* zu einigen *Senecio*-Arten erkennen. Die dort sehr verbreiteten Eremophilane fehlen jedoch ebenso wie bei den sukkulenten *Senecio*- und *Kleinia*-Arten [3].

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter CHCl_3 . Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile (aus Stecklingen vom East African Herbarium) extrahierte man mit Ether/Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt.St. II) und weiter durch DC (Si gel GF 254). Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Substanzen. 200 g oberirdische Teile lieferten 80 mg **5**, 20 mg **6**, 23 mg **1** (Ether/Petrol 1:1) und 5 mg **7**, während 30 g Wurzeln 3 mg Germacren D(**8**) ergaben.

Notonipetron (**1**). Farbloses Öl, IR: OAc 1750, 1250; CO_2R_1 $\text{C}=\text{O}$ 1735 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 378.241 (3%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_5$ 378.241); $-\text{AcOH}$ 318(5); $-\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ 276(7); 276 – Keten 234(37); 276 – AcOH 216 (66); 216 – $^1\text{C}_3\text{H}_7$ 173(60); 173 – CO 145(44); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 85 (58); 85 – CO 57 (85); MeCO^+ 43(100).

$$[\alpha]_{24}^{\text{D}} = \frac{589}{-14.3} \quad \frac{578}{-15.6} \quad \frac{546}{-19.5} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-55.6} \quad (c = 2.05).$$

20 mg **1** in 2 ml MeOH versetzte man mit 20 mg NaBH_4 . Nach 10 min zersetzte man mit verd. H_2SO_4 und nahm in CH_2Cl_2 auf. Das so erhaltene Carbinol **2** wurde ohne weitere Reinigung in 2 ml MeOH mit 1 ml 2 N KOH versetzt. Nach 15 min wurde angesäuert (verd. H_2SO_4) und mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Das erhaltene Diol **3** wurde in 2 ml absol. Ether mit 20 mg LiAlH_4 umgesetzt. Nach 5 min zersetzte man mit verd. H_2SO_4 . Das erhaltene Triol wurde mit 1 ml Ac_2O 1 hr auf 70° erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. reinigte man durch DC (Ether/Petrol 1:3) und erhielt 12 mg **4**, farbloses Öl, $^1\text{H-NMR}$: s. Tabelle 1. IR: OAc 1740, 1240 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 380.220 (0.1%) (ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_6$ 380.220); $-\text{AcOH}$ 320(6); 320 – AcOH 260(11); 260 – AcOH 200(54); 200 – $^1\text{C}_3\text{H}_7$ 157 (90); MeCO^+ 43(100).

Anerkennung—Dem East African Herbarium danken wir für die Stecklinge, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- Kotaiah, V., Lakshmi, N. K., Rao, E. V. und Rao, D. V. (1976) *Indian J. Pharm.* **38**, 130.
- Rao, D. V. und Rao, E. V. (1972) *Planta Med.* **22**, 205.
- Bohlmann, F., Zdero, C., Berger, D., Suwita, A., Mahanta, P. und Jeffrey, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 79.
- Bohlmann, F. und Suwita, A. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 2014.
- Bohlmann, F. und Mahanta, P. (1979) *Phytochemistry* **18**, 678.