

# 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 Acylpyrol 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 Abrotanisolons, das wir aus *Senecio*-Arten isoliert haben [4, 5].

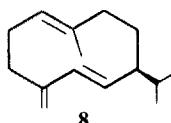
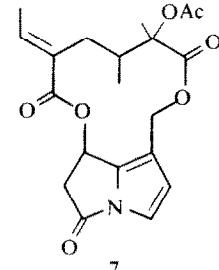
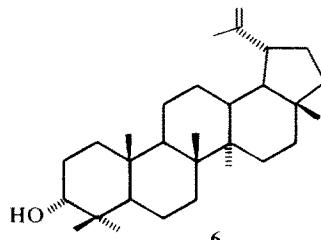
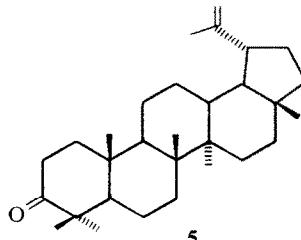
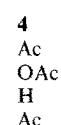
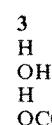
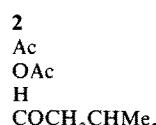
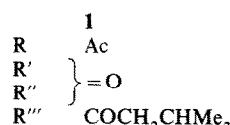
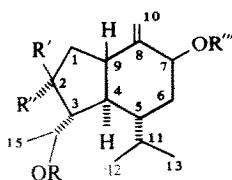
Die Stellung der Esterfunktionen folgt einerseits aus den NMR-Daten sowie aus dem Ergebnis der partiellen Verseifung, das anzeigt, daß die Acetat-Gruppe an C-14 steht. Die  $7\beta$ -Stellung des Isovaleryloxy-Restes folgt aus der Lage des betreffenden Doppel-dubletts und aus Doppelresonanz-Experimenten. 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 Abrotanisolons [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 <sub>3</sub> )	1 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	2 (CDCl <sub>3</sub> )	3 (CDCl <sub>3</sub> )	4 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
1 $\alpha$ -H		m 2.37			m 1.58
1 $\beta$ -H		m 2.08			m 2.10
2 $\alpha$ -H			ddd 4.56	ddd 4.63	ddd 5.43
3 $\beta$ -H	m 2.52	m 2.37	ddd 2.25	ddd 2.37	ddd 2.49
4 $\alpha$ -H	} m 1.2	} m 1.2-1.0			ddd 1.17
6 $\alpha$ -H					ddd 1.08
6 $\beta$ -H	ddd 1.92	ddd 1.91	ddd 1.95	ddd 1.94	ddd 1.84
7 $\alpha$ -H	dd(br) 5.57	dd(br) 5.66	dd(br) 5.48	dd(br) 5.48	dd(br) 5.59
9 $\beta$ -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	-	$\begin{cases} s 1.79 \\ s 1.79 \\ s 1.70 \end{cases}$
OCOR	d(br) 2.18 m 2.06 d 0.94	m 2.05 (3H) d 0.88 d 0.87	d(br) 2.17 m 2.04 d 0.94	d(br) 2.18 m 2.08 d 0.95	

$J$ (Hz) bei 1: 3,14 = 3; 6 $\alpha$ ,6 $\beta$  = 14; 6 $\alpha$ ,7 $\alpha$  = 6 $\beta$ ,7 $\alpha$  = 3; 7 $\alpha$ ,10' = 9 $\beta$ ,10' = 1.5; 11,12 = 11,13 = 14,15 = 7; 2',3', = 3',4' = 4',5' = 7; bei 2-4: 1 $\alpha$ ,2 $\alpha$  = 10.5; 1 $\beta$ ,2 $\alpha$  = 6.5; 1 $\alpha$ ,9 $\beta$  = 12; 2 $\alpha$ ,3 $\beta$  = 10; 3 $\beta$ ,4 $\alpha$  = 9; 3,14 = 3; 4 $\alpha$ ,5 $\beta$  = 10; 4 $\alpha$ ,9 $\beta$  = 10; 5 $\beta$ ,6 $\alpha$  = 10; 6 $\alpha$ ,6 $\beta$  = 14; 6 $\alpha$ ,7 $\alpha$  = 6 $\beta$ ,7 $\alpha$  = 3; 7 $\alpha$ ,10' = 1; 9 $\beta$ ,10' = 2; 11,12 = 11,13 = 14,15 = 7.



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,  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter  $\text{CHCl}_3$ . 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;  $\text{CO}_2\text{R}_1$ ,  $\text{C=O}$  1735  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  378.241 (3%) (ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_5$  378.241); -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);  $\text{MeCO}^+$  43(100).

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

20 mg 1 in 2 ml MeOH versetzte man mit 20 mg  $\text{NaBH}_4$ . Nach 10 min zersetzte man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und nahm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. Das erhaltene Diol 3 wurde in 2 ml absol. Ether mit 20 mg  $\text{LiAlH}_4$  umgesetzt. Nach 5 min zersetzte man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Das erhaltene Triol wurde mit 1 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  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  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  380.220 (0.1%) (ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_6$  380.220); -AcOH 320(6); 320 - AcOH 260(11); 260 - AcOH 200(54); 200 -  $^1\text{C}_3\text{H}_7$  157 (90);  $\text{MeCO}^+$  43(100).

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

#### LITERATUR

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