

EIN NEUES HELIANGOLID AUS *LIATRIS PLATYLEPIS**

FERDINAND BOHLMANN und LAKSHMI DUTTA

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

(Eingegangen am 24 November 1978)

Key Word Index—*Liatris platylepis*; Eupatorieae; Compositae; new heliangolide; new toxol derivatives; new elemnolide; new eudesmane derivative; new geranyl derivative.

Im Rahmen unserer Untersuchungen von Vertretern der Tribus Eupatorieae haben wir eine weitere *Liatris*-Art, *L. platylepis* K. Schum., näher untersucht, obwohl bereits zahlreiche Arten bearbeitet worden sind [1]. Die oberirdischen Teile liefern neben 1, 6, 14, 15 und 18 die bereits bekannten Heliangolide und 20–23 sowie die Germacranolide 24 und 25. Daneben isoliert man ein weiteres Heliangolid, bei dem es sich um die Desacetylverbindung von 20 handelt. Das ¹H-NMR-Spektrum war zunächst etwas problematisch zu deuten, da das 6-H Signal bei 19 bei deutlich tieferen Feldern liegt als das bei 20. (s. Tabelle 1). Da jedoch 19 und 20 das gleiche Diacetat 23 ergeben, ist an der Konstitution und Konfiguration von 19 nicht zu zweifeln. Offenbar muß man den Unterschied in der chemischen Verschiebung von 6-H auf eine geringfügig veränderte Konformation zurückführen, wobei das 6-H im Acetat 23 durch die 3β-O-Funktion nicht mehr so stark entschirmt wird.

Die Wurzeln enthalten 2–4, 7–10 und 13–16 sowie den 3 entsprechenden Aldehyd 5, dessen Konstitution aus dem ¹H-NMR-Spektrum folgt sowie durch Reduktion zu Costol (3). Neben 16 isoliert man auch das *cis*-Isomere 17 sowie die Toxol-Derivate 11 und 12, deren Konstitutionen ebenfalls aus den ¹H-NMR-Daten folgt (s. Tabelle 2). Ausserdem erhält man neben dem Diester 27 [1] auch das Diacetat 26, dessen Struktur klar aus dem Vergleich der NMR-Daten mit denen von 27 folgen. 26 ist nicht identisch mit einem Diacetat aus *Amphiachyris amoenum* [7], dessen Struktur korrigiert werden muß. Es handelt sich um das 8-Acetoxynerolacetat, was sich aus der Lage des Signals für 1-H ergibt.

Die Inhaltsstoffe entsprechen weitgehend denen anderer *Liatris*-Arten. Neben Heliangoliden sind offenbar Toxol-Derivate charakteristisch.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von 19 (270 MHz, CDCl₃, TMS als innerer Standard)

1-H	<i>m</i> 5.29	13-H	<i>d</i> 6.36
2α-H	<i>m</i> 2.67	13'-H	<i>d</i> 5.76
2β-H	<i>m</i> 2.79	14-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.77
3α-H	<i>dd</i> 4.47	15-H	<i>d</i> 1.72
5-H	<i>dq</i> 5.20	3'-H	<i>q</i> 7.20
6β-H	<i>d</i> (<i>br</i>) 6.30	4'-H	<i>d</i> 1.95
7α-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 2.94	5'-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 4.85
8α-H	<i>m</i> 5.29	3''-H	<i>q</i> 6.92
9α-H	<i>d</i> (<i>br</i>) 2.41	4''-H	<i>d</i> 1.92
9β-H	<i>m</i> 2.67	5''-H	$\left\{ \begin{array}{l} d(\text{br}) 4.40 \\ d(\text{br}) 4.33 \end{array} \right.$

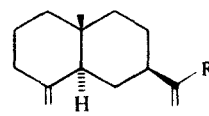
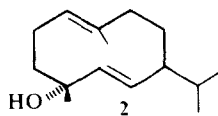
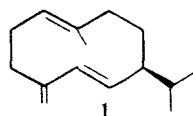
J (Hz): 2α,3α = 2β,3α = 3; 5,6β = 10; 5,15 = 1.5; 6β,7α ~ 2; 7α,8α ~ 1; 7,13 = 2; 8,9 = 3.5; 3',4' = 3'',4'' = 7; 5'',5''' = 13.

Tabelle 2. ¹H-NMR-Daten von 11 und 12 (270 MHz, CDCl₃)

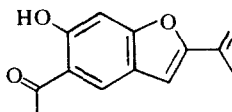
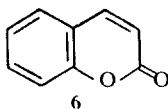
	11	12
2β-H	<i>d</i> 5.16	<i>d</i> 5.18
3β-H	<i>d</i> 6.46	<i>d</i> 6.45
5-H	<i>s</i> 7.95	<i>s</i> 7.93
8-H	<i>s</i> 6.46	<i>s</i> 6.53
10-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.31	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.22
10'-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.14	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.09
11-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.81	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.80
3'-H	<i>q</i> 6.39	<i>q</i> 6.43
4'-H	<i>d</i> 2.04	<i>d</i> 2.05
5'-H	$\left\{ \begin{array}{l} d(\text{br}) 4.17 \\ d(\text{br}) 4.06 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} d(\text{br}) 4.68 \\ d(\text{br}) 4.57 \end{array} \right.$
OAc	—	<i>s</i> 1.99

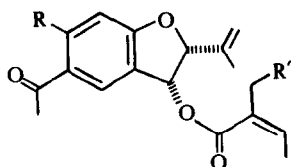
J (Hz): 2β,3β = 6.5; 3',4' = 7; 5',5'' = 12.5.

* 204. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 203. Mitt. Bohlmann, F. und Abraham, W.-R. (1979) *Phytochemistry* 18, 889.

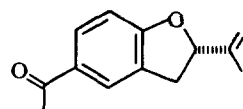


3 R = CH₂OH [2]
4 R = CH₂OAc [2]
5 R = CHO

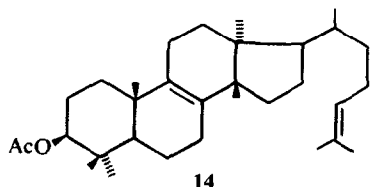




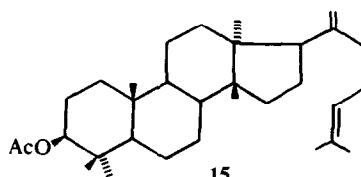
	8 [4]	9 [4]	10 [4]	11	12
R	H	OH	OH	OMe	OMe
R'	H	H	OAc	OH	OAc



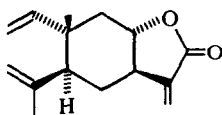
13 [5]



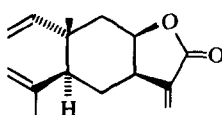
14



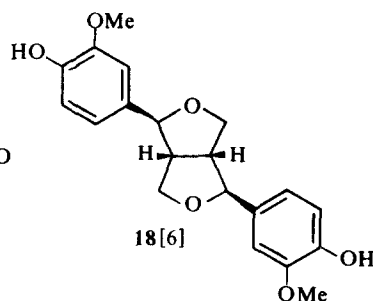
15



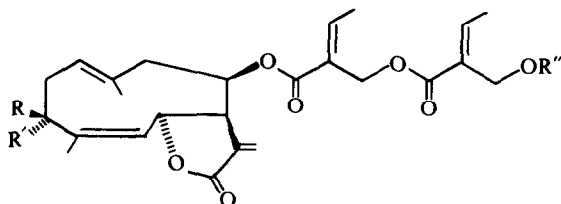
16



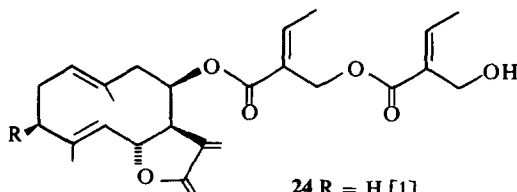
17



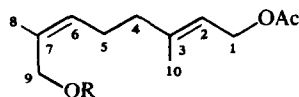
18 [6]



	19 [1]	20 [1]	21 [1]	22 [1]	23 [1]
R	OH	OAc	H	H	OAc
R'	H	H	OH	OAc	H
R''	H	H	H	H	OAc



24 R = H [1]
25 R = OH [1]



26 R = Ac
27 R = COCH (Me) Et [1]

EXPERIMENTELLES

IR: Beckmann 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 Samen vom Botanischen Garten Giessen angezogen, Herbar Nr. 77/1170) extrahierte man mit Ether-Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch DC (Si gel GF 254). 80 g Wurzeln ergaben 10 mg 2, 72 mg 3, 10 mg 4, 18 mg 5 (Ether-Petrol 1:10), 120 mg 7, 9 mg 8, 5 mg 9, 60 mg 10, 5 mg 11

(Ether-MeOH 10:1), 15 mg 12 (Ether), 12 mg 14, 15 mg 15, 3 mg 16, 3 mg 17 (Ether-Petrol 1:1), 7 mg 26 (Ether-Petrol 1:3) und 10 mg 27, während 200 g oberirdische Teile 100 mg 1, 285 mg 6, 5 mg 14, 6 mg 15, 5 mg 18, 70 mg 19 (Ether-MeOH 3:1), 115 mg 20, 20 mg 21, 5 mg 22, 15 mg 24 und 5 mg 25 lieferten.

12-O-Dehydrocostol (5). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : $\text{C}=\text{CHO}$ 2740, 1698; $\text{C}=\text{CH}_2$ 1653, 1630, 940, 890. MS: M^+ m/e 218.167 (48 %) ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$); $-\text{Me}$ 203 (62); $\text{C}_9\text{H}_{13}^+$ 121 (100). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 12-H s 9.54; 13-H $s(br)$ 6.30; 13'-H $s(br)$ 5.99; 14-H s 0.76; 15-H ddd 4.71 ($J = 1.5$); ddd 4.38 ($J = 1.5$).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+27.1} \frac{578}{+28.9} \frac{546}{+32.9} \frac{436 \text{ nm}}{+61.1} (c = 2.8).$$

10 mg **5** reduzierte man in 2 ml MeOH mit 20 mg NaBH₄. Nach DC (Ether–Petrol 1:3) erhielt man 8 mg **3**, identisch mit authentischem Material.

6-Methoxy-2α-[5'-hydroxyangeloyloxy]-toxol (**11**). Farbloses Öl, IR cm⁻¹: OH 3490; C=CCO₂R 1730; PhCO 1680. MS: M⁺ m/e 346.142 (12%) (C₁₉H₂₂O₆); -RCO₂H 230 (80); 230 -Me 215 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+41.4} \frac{578}{+44.1} \frac{546}{+46.1} \frac{436 \text{ nm}}{+88.6} (c = 0.2).$$

6-Methoxy-2α-[5'-acetoxyangeloyloxy]-toxol (**12**). Farbloses Öl, IR cm⁻¹: OAc 1745; C=CCO₂R 1730; PhCO 1680. MS: M⁺ m/e 388.152 (12%) (C₂₁H₂₄O₇); -Me 373 (2); -RCO₂H 230 (38); 230 -Me 215(40); MeCO⁺ 43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+35.7} \frac{578}{+37.2} \frac{546}{+41.3} \frac{436 \text{ nm}}{+69.8} (c = 0.9).$$

8α-H-Seccoeudesmanolid (**17**). Nicht frei von **16** erhaltenes Öl, IR cm⁻¹: γ-Lacton 1770, 1665. MS: M⁺ m/e 232.146 (60%) (C₁₅H₂₀O₂); -Me 217 (100). ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): 1-H dd 5.82, 2-H dd 4.99 (c), 2'-H dd 4.90 (t); 3-H s(br) 4.87; 7α-H m 3.04; 8α-H dd 4.50; 13-H d 6.19; 13'-H d 5.59; 14-H s 1.05; 15-H s(br) 1.73 (J (Hz): 1,2 = 17; 1,2c = 10; 2,2 = 1.5; 6α,7α = 7; 6β,7α = 10; 7α,8α = 8α,9α = 5; 7,13 = 1.5).

Desacetyl-4'-desoxy-provincialin (**19**). Zähes, farbloses Öl, IR cm⁻¹: OH 3420; γ-Lacton 1770; C=CCO₂R 1728, 1650. MS: M⁺ m/e 460.210 (C₂₅H₃₂O₈); -H₂O 442 (4); -RCO₂H 246

(36); 246 -H₂O 228 (38); HOCH₂CH=C(Me)CO⁺ 99 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-97.3} \frac{576}{-104.3} \frac{546 \text{ nm}}{-119.8} (c = 1.1).$$

20 mg **19** in 0.5 ml Ac₂O versetzte man mit 5 mg 4-Pyrrolidino-pyridin. Nach 3 hr wurde eingedampft und durch DC (Ether) gereinigt. Man erhielt 20 mg **23**, identisch mit dem Acetylierungsprodukt von **20**.

9-Acetoxygeraniolacetat (**26**). Farbloses Öl, IR cm⁻¹: 1745, 1240. MS: M⁺ m/e 254 (C₁₄H₂₂O₄) (0.2%); -HOAc 194 (3); 194 -HOAc 134 (100). ¹H-NMR (CDCl₃): 1-H d 4.64; 2-H t(br) 5.63; 6-H t(br) 5.09; 8-H s 1.61; 9-H s(br) 4.54; 10-H s 1.69 (J (Hz): 1,2 = 5,6 = 7).

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

LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Dutta, L. (1979) *Phytochemistry* **18**, 847 (dort weitere Literatur).
2. Bawdekarr, A. S., Kelkow, G. R. und Bhattacharyya, S. C. (1967) *Tetrahedron* **23**, 1993.
3. Kamthory, B. und Robertson, A. (1939) *J. Chem. Soc. (London)* 933.
4. Bohlmann, F., Knoll, K. H., Zdero, C., Mahanta, P. K., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., Le Van, N., Abraham, W.-R. und Natsu, A. A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 965.
5. Zalkow, A. H. und Ghosal, M. (1969) *J. Org. Chem.* **34**, 1646.
6. Gripenberg, J. und Petrell, I. (1960) *Acta. Chem. Scand.* **14**, 226.
7. Bohlmann, F. und Lonitz, M. (1978) *Phytochemistry* **17**, 453.