

NEUE PHLOROGLUCIN-DERIVATE AUS *HELICHRYSUM*-ARTEN

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

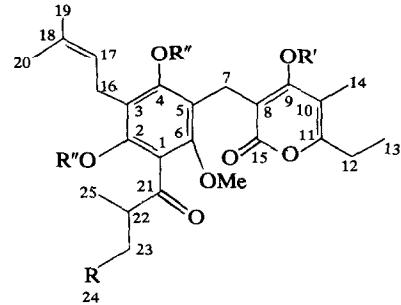
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany

(Eingegangen am 25 Mai 1979)

Key Word Index—*Helichrysum auriceps*; *H. cephaloideum*; Compositae; new phloroglucinol derivatives; pyrones.

Im Rahmen unserer Untersuchungen südafrikanischer *Helichrysum*-Arten [1] haben wir zwei weitere Vertreter untersucht, die botanisch sehr nahe verwandt sind (Hilliard, O., Privatteil). Sowohl *H. auriceps* Hilliard als auch *H. cephaloideum* DC. enthalten zwei nicht trennbare Phloroglucin-Derivate, bei denen es sich um die Ketone **1** und **2** handeln dürfte. Die Wurzeln von *H. auriceps* enthalten außerdem das Entetraenin **9**. Für die angegebenen Strukturen **1** und **2** sprechen eingehende Vergleiche der NMR-Daten mit denen anderer Phloroglucin-Derivate [1] und mit denen von Helipyron (**8**) [2]. Während der α -Pyroneil offensichtlich identisch ist mit dem von Helipyron, ist die Frage nach der Substitution des aromatischen Ringes schwerer zu beantworten. Eingehende ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch, daß es sich nicht um Verbindungen mit dem Substitutionsmuster, das für Homoaarenol (**7**) aus *H. arenarium* angegeben wird [3], handeln kann.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** und **2** (s. Tabelle 1) läßt lediglich klar erkennen, daß an Stelle eines Methylketons ein Isobutyryl- bzw. α -Methylbutyryl-



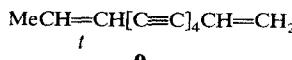
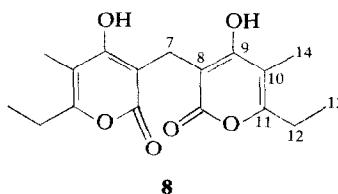
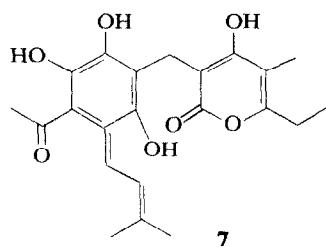
	1	2	3	4	5	5a	6	6a
R	H	Me	H	Me	H	H	Me	Me
R'	H	H	Me	Me	Me	Ac	Me	Ac
R''	H	H	H	H	Ac	Ac	Ac	Ac

Derivat vorliegt, während das Substitutionsmuster des Aromaten nicht eindeutig zu entscheiden ist. Mit Diazomethan wird eine weitere Methylgruppe

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von **2**, **4**, **6** und **8** (270 MHz, TMS als innerer Standard, CDCl_3)

	2	Δ^*	4	6	Δ	8
7-H	s(br) 3.62	0.55	s 3.60	s 3.76	1.20	s 3.54
12-H	q 2.57	0.28	q 2.66	q 2.59	0.26	q 2.57
13-H	t 1.21	0.05	t 1.25	t 1.21	0.16	t 1.20
14-H	s 1.96	0.30	s 1.94	s 1.95	0.78	s 1.97
16-H	d(br) 3.29	0.39	d(br) 3.27	d(br) 3.26	0.24	
17-H	t(br) 5.23	0.30	t(br) 5.23	t(br) 5.11	0.20	
19-H	s(br) 1.69	0.15	s(br) 1.66	s(br) 1.69	0.04	
20-H	s(br) 1.77	0.17	s(br) 1.75	s(br) 1.73	0.0	
22-H	tq 3.97	0.23	tq 4.12	tq 2.73	0.27	
23-H	ddq 1.82	0.05	ddq 1.86	m 1.65		
23'-H	ddq 1.41	0.05	ddq 1.40	m 1.30		
24-H	t 0.92	0.02	t 0.94	t 0.88	0.01	
25-H	d 1.16	0.02	d 1.18	d 1.05	0.07	
OMe	s 3.99	0.58	s 4.11	s 3.79	0.64	
			s 3.74	s 3.62	0.21	
OAc	—	—	—	s 2.18	0.41	
				s 2.05	0.17	
2-OH	s 13.74					
4-OH	s 9.76	0.79				
9-OH	s 10.37	3.0				s 11.22

* Δ —Werte nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$.
 $J(\text{Hz})$: 12,13 = 16,17 = 22,25 = 23,24 ~ 7; 23,23' = 14.



9

eingeführt, während zwei OH-Gruppen nicht methyliert werden. Diese lassen sich erst nach Zusatz von 4-Pyrrolidinopyridin [4] acetylieren. Jedoch führen auch die ^1H -NMR-Spektren dieser Derivate zu keiner klaren Entscheidung über das Substitutionsmuster. Erst die ^{13}C -NMR-Spektren der Dimethylether und der Diacetate zeigen klar, daß keine Homoarenol-Derivate vorliegen können. Bei nachbarständigen aromatischen O-Funktionen müßten die entsprechenden ^{13}C -Signale bei ca 145–150 ppm liegen. Die beobachteten Signale entsprechen jedoch einem Acylphloroglucin wie Vergleiche mit den Spektren analoger Verbindungen zeigen (s. Experimentelles). Die Stellung der Methoxy-Gruppe folgt aus den ^1H -NMR-Daten. Das Spektrum zeigt, daß nur eine freie OH-Gruppe orthoständig zur Carbonylgruppe vorhanden ist. Die relativ starken $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Shifts der Signale für die Methoxygruppe und 16-H machten eine O-Methylgruppe an C-6 sehr wahrscheinlich. Obwohl **1** und **2** nur sehr unvollständig trennbar waren, lassen die ^1H -NMR-Spektren klar erkennen, daß einmal ein Isobutyryl- und zum anderen ein α -Methylbutyryl-Rest vorhanden ist.

Auch die Triacetate **5a** und **6a** ließen sich nicht trennen. Ihre ^1H -NMR-Daten stützen noch einmal das angenommene Substitutionsmuster sowie die Stellung der Methoxygruppe, da die Acetoxygruppe an C-9 einen deutlichen Shieldingeffekt auf die 10-Methylgruppe erkennen läßt.

Das folgt auch aus dem Massenspektrum. Hier ist bemerkenswert, daß bei **1** und **2** eine quasi-McLafferty-Spaltung zu beobachten ist, die zu den stärksten Fragmenten führt (m/e 235 und 179, s. Schema). Bei **5** und **6** ist jedoch das Verhalten verändert und man beobachtet den Pyron-Teil als Basis-Peak (m/e 181). Das Pyron-Derivat **1** möchten wir Auricepyron nennen.

Die vorliegenden Ergebnisse stützen die angenommene nahe Verwandtschaft der beiden *Helichrysum*-Arten. Offen ist jedoch die Frage, ob diese Arten den europäischen Arten, die α -Pyron-Derivate enthalten (*H. arenarium* und *H. italicum*), nahestehen. Acylphloroglucin-Derivate sind allerdings relativ häufig bei Vertretern dieser Gattung zu beobachten [1]. Jedoch sind auch diese Arten nahe miteinander verwandt (Hilliard, O., Privatmitteil). Die bisher vorliegenden Ergebnisse über die Inhaltsstoffe der Gattung *Helichrysum* sind weitgehend vereinbar mit den sich botanisch abzeichnenden Untergruppen (Hilliard, O., Privatmitteil), jedoch muß zweifellos noch mehr Material sowohl von der chemischen als auch von der botanischen Seite untersucht werden, bevor eine klare Gruppierung dieser großen Gattung möglich ist.

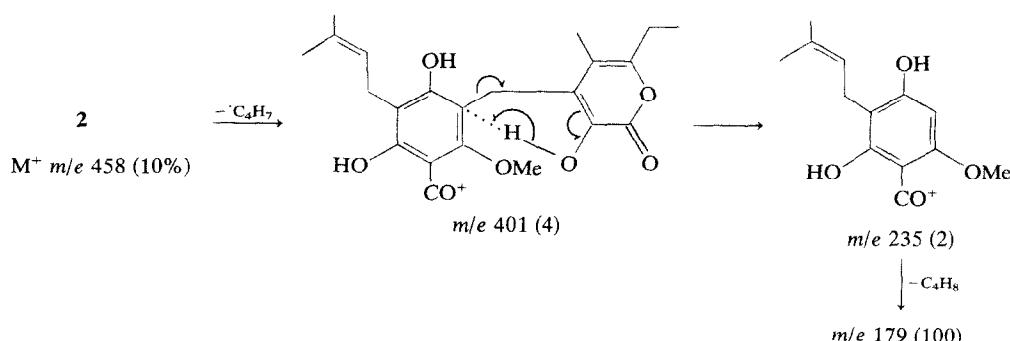
EXPERIMENTELLES

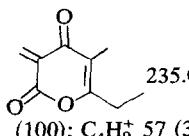
IR: CCl_4 ; MS: 70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrocken zerleinerten, in Natal gesammelten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether-Petrol, 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt.St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel GF 254).

Helichrysum auriceps (Herbar Nr. 77/70). 50 g Wurzeln ergaben 0.1 mg **9** und 30 mg **1** und **2** (ca 1:3) (Ether-Petrol, 1:1), während 50 g oberirdische Teile nichts Charakteristisches lieferten.

Helichrysum cephaloideum (Herbar Nr. 77/167). 30 g Wurzeln ergaben 15 mg **1** und **2** (ca 1:3) und 50 g oberirdische Teile 5 mg **1** und **2** (ca 1:3).

Auricepyron und 23-Methylauricepyron (**1** und **2**). Farblose Kristalle aus Ether-Petrol, Schmp. 115° (unscharf), (eine Trennung gelang nur sehr unvollständig). IR cm^{-1} : 3300–2700 (OH), 1675 (α -Pyron). MS: M^+ m/e 458.230 (10%) und 444.215 (3%) ($\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_7$ bzw. $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_7$); ${}^{13}\text{C}_4\text{H}_7$ bzw. ${}^{13}\text{C}_3\text{H}_7$ 401 (4); 401–





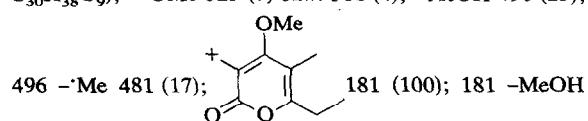
235.097 (52) ($C_{13}H_{15}O_4$); 235- C_4H_8 179 (100); $C_4H_6^+$ 57 (35); $C_3H_7^+$ 43 (10).

20 mg **1** und **2** in 2 ml Ether ließ man 1 hr mit Diazomethan bei RT stehen. Nach Eindampfen und DC (Ether-Petrol, 1:1) erhielt man 20 mg **3** und **4**, farbloses Öl, 1H -NMR s. Tabelle 1. ^{13}C -NMR: s 117.7 (C-1), s 163.1 (C-2), s 109.4 (C-3), s 160.8 (C-4), s 111.3 (C-5) s 163.5 (C-6), s 114.1 (C-8), s 163.1 (C-9), s 104.0 (C-10), s 158.7 (C-11), s 24.3 (C-12), q 11.1 (C-13), q 9.7 (C-14), s 182.8 (C-15), d 123.9 (C-17), s 130.8 (C-18), s 25.7 (C-19), s 17.5 (C-20), s 212.6 (C-21), s 60.9 55.9 (OMe) (die übrigen Signale sind nicht sicher zuzuordnen, die angegebenen sind evtl. teilweise austauschbar).

10 mg **1** und **2** in 1 ml $CHCl_3$ erhielt man unter Zusatz von 20 mg 4-Pyrrolidinopyridin [4] und 0.1 ml Ac_2O zum Sieden. Nach DC (Ether-Petrol, 3:1) erhielt man 10 mg **5a** und **6b**, farbloses, nicht getrenntes Öl, MS: $M^+ m/e$ 584.262 (2%) und 570.247 (1%) ($C_{32}H_{40}O_{10}$ bzw. $C_{31}H_{38}O_{10}$); $MeCO^+$ 43 (100). 1H -NMR ($CDCl_3$, in Klammern Δ -Werte nach Zusatz von $Eu(fod)_3$): s 3.71 (0.17) (7-H), q 2.55 (0.02) (12-H), t 1.23 (0.0) (13-H), s 1.73 (0.05) (14-H), d(br) 3.24 (0.09) (16-H), t(br) 5.09 (0.07) (17-H), s(br) 1.69 (0.01) (19-H), s(br) 1.73 (0.01) (20-H), tq 2.72 (0.08) (22-H), t 0.89 (0.03) (24-H), d 1.07 (0.04) (25-H), s 3.76 (0.09) (OMe), s 2.20 (0.11) (OAc), s 2.19 (0.04) (OAc), s 2.11 (0.07) (OAc).

10 mg **3** und **4** in 1 ml $CHCl_3$ erhielt man unter Zusatz von 20 mg 4-Pyrrolidinopyridin [5] und 0.1 ml Ac_2O 3 hr zum Sieden. Nach DC (Ether-Petrol, 3:1) erhielt man 8 mg

5 und **6**, nicht getrenntes farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1775 ($PhOAc$), 1700 ($PhCO$), 1670 (α -Pyron). MS: $M^+ m/e$ 556.267 (24%) und 542.252 (8%) ($C_{31}H_{40}O_9$ bzw. $C_{30}H_{38}O_9$); $-OMe$ 525 (7) bzw. 511 (4); $-AcOH$ 496 (25);



496 $-Me$ 481 (17); 181 (100); 181 $-MeOH$ 149 (15); $MeCO^+$ 43 (45). ^{13}C -NMR: s 125.1 (C-1), 159.4 (C-2, C-4), 126.5 (C-3, C-5), 159.8 (C-6), 122.2 (C-17) 132.0 (C-18), 204.8 (C-21), 185.2 (C-15), 117.7 (C-8), 162.6 (C-9), 102.8 (C-10) (die übrigen Signale sind nicht sicher zuzuordnen).

Danksagung—Frau Dr. O. Hilliard danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 641 (dort weitere Lit.).
- Optiz, L. und Hänsel, R. (1970) *Tetrahedron Letters* 3369.
- Vrkoc, J., Dolejes, L., Sedmera, P., Vasickowa, S. und Sorm, F. (1970) *Tetrahedron Letters* 247.
- Höfle, G. und Steglich, W. (1972) *Synthesis* 619.