

8 β -HYDROXY-DIHYDROEREMANTHIN—EIN NEUES GUAJANOLID AUS *INULA ASCHERSONIANA*

GEORGI Y. PAPANO*, PETER Y. MALAKOV* und FERDINAND BOHLMANN†

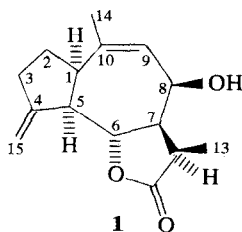
*Department of Chemistry, Plovdiv University, Bulgaria;

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

(Eingegangen am 23 April 1979)

Key Word Index—*Inula aschersoniana*; Compositae; sesquiterpene lactone; new guaianolide.

Die oberirdischen Teile der in Bulgarien heimischen *Inula aschersoniana* Ika. var. *aschersonia* ergeben neben Sitosterol ein Sesquiterpenlacton, dem offensichtlich die Konstitution **1** zukommt. Das IR-Spektrum zeigt,



daß ein γ -Lacton vorliegt (1770 cm^{-1}), das zusätzlich noch eine OH-Gruppe besitzt (3615 cm^{-1}), während das Massenspektrum zu der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ führt. Das ^1H -NMR-Spektrum läßt sofort erkennen, daß kein Methylenlacton vorliegt. (s. Tabelle 1). Statt dessen beobachtet man ein Methyldublett bei 1.24 ($J=7$) und ein dq bei 2.66 ($J=7, 7$), was für ein Dihydrderivat eines Methylenlactons spricht. Die übrigen Signale zeigen, daß eine olefinische Methyl- und eine Exomethylengruppe vorhanden ist. Doppelresonanz-Experimente lassen weiter erkennen, daß das Lacton-Proton, das ein Triplet bei 4.60 zeigt, mit zwei Signalen koppelt, die nur dem 5-H bzw. 7-H eines Guaianolids zugeordnet werden können.

Modellbetrachtungen zeigen, daß die beobachteten Kopplungen für 7- und 8-H am besten mit einer β -ständigen OH-Gruppe an C-8 vereinbar sind. Der

Winkel zwischen 7- und 8-H ist dann annähernd 90° , so daß die Kopplung sehr klein ist. Alle übrigen Zuordnungen lassen sich durch Doppelresonanzexperimente bestätigen. Die β -Stellung der Methylgruppe an C-11 ist zwar nicht völlig gesichert, die beobachtete Kopplung spricht jedoch sehr dafür. Sie entspricht z.B. der beim Desacetyoxymatricarin, während bei α -ständiger Methylgruppe grössere Kopplungen beobachtet werden. Die *cis*-Stellung von 1- und 5-H ergibt sich auch durch die Signalbreite für 5-H, obwohl durch Überlagerung die exakte Grösse der Kopplung $J_{1,5}$ nicht erkennbar ist. Vergleiche mit Spektren ähnlicher Guaianolide stützen diese Annahme. **1** ist offenbar noch nicht isoliert worden. Es handelt sich um 8 β -Hydroxy-11 β ,13-dihydroeremanthin.

Während 7,8-Guaianolide bei *Inula*-Arten häufiger vorkommen [1], sind 6,7-Guaianolide bisher nicht beobachtet worden. Allerdings sind 6,7-Germacranolide auch bei *Inula*-Arten häufiger. Aus *I. aschersoniana* var. *aschersonia* ist kürzlich Parthenolid isoliert worden [2].

EXPERIMENTELLES

IR: CCl_4 MS: 70 eV, Direkteinlaß. 3 kg lufttrockene, gepulverte oberirdische Teile wurden mit Methanol extrahiert. Den erhaltenen Extrakt extrahierte man mit Petrol und CHCl_3 . Der CHCl_3 -Extrakt (15 g) wurde durch SC (Si gel) aufgetrennt. Mit Benzol-Ether, 33:1 erhielt man 25 mg **1**, farblose Kristalle aus Ether-Petrol, Schmp. $135\text{--}37^\circ$. IR cm^{-1} : 3615 (OH), 1770 (γ -Lacton). MS: M^+ m/e 248.151 (15%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$); $-\text{H}_2\text{O}$ 230(43); 230-Me 215(8); 230-CO 202(14); 230-CHO 201(11). 202-Me 187(15); C_3H_5 41(100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-47.8 \quad -50.0 \quad -57.2 \quad -98.9} \quad (c = 1.08, \text{CHCl}_3).$$

LITERATUR

- Bohlmann, F., Mahanta, P. K., Jakupovic, J., Rastogi, R. C. und Natu. A. A. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1165 (dort weitere Lit.).
- Naidenova, E. und Bloshik, E. (1978) *Farmatsiya (Sofia)* **26**.

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

1 α -H	<i>m</i> 2.44	8 α -H	<i>ddq</i> 4.26
2 α -H	<i>dddd</i> 1.70	9-H	<i>dq</i> 5.87
2 β -H	<i>m</i> 1.95	11-H	<i>dq</i> 2.66
3 α -H	<i>m</i> 2.44	13-H	<i>d</i> 1.25
3 β -H	<i>m</i> 2.91	14-H	<i>s(br)</i> 1.84
5 α -H	<i>d(br)</i> 1.91	15-H	<i>s(br)</i> 5.45
6 β -H	<i>t</i> 4.60	15'-H	<i>s(br)</i> 5.08
7 α -H	<i>m</i> 2.37		

$J(\text{Hz})$: 1 α , 2 α = 10; 2 α , 3 α ~ 9; 2 α , 2 β ~ 12; 5 α , 6 β = 6 β , 7 α = 10; 7, 8 = 2; 8, 9 = 7.5; 8, 14 = 9, 14 = 1; 11, 13 = 6.5.