

NEUE SESQUITERPEN-KOHLENWASSERSTOFFE MIT ANOMALEN KOHLENSTOFFGERÜST AUS SILPHIUM-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN und JASMIN JAKOPOVIC

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 13, D-1000 Berlin 12, W. Germany

(Eingegangen am 8 Mai 1979)

Key Word Index—*Silphium* species; Compositae; new sesquiterpenes; anomalous carbon skeletons.

Abstract—The non-polar fractions of some *Silphium* roots afforded in addition to known compounds four new sesquiterpene hydrocarbons, all based on one or other of two tricyclic compounds with anomalous carbon skeletons. The structures were elucidated by extensive NMR studies of the hydrocarbons and of a large number of oxidation products. The reaction of the corresponding diols was investigated in especial detail. A possible biogenetic pathway to the unusual hydrocarbons is proposed.

EINLEITUNG

Kürzlich haben wir aus verschiedenen *Silphium*-Arten (Fam. Compositae, Tribus Heliantheae) mehrere neue Diterpene und einige Sesquiterpen-Derivate isoliert [1]. Die Strukturaufklärung der ebenfalls isolierten komplexen Gemische von Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen hatten wir dabei zunächst zurückgestellt. Wir haben jetzt die Strukturen dieser Verbindungen geklärt. Neben bekannten Verbindungen isoliert man vier neue Kohlenwasserstoffe mit anomalen Kohlenstoffgerüst.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

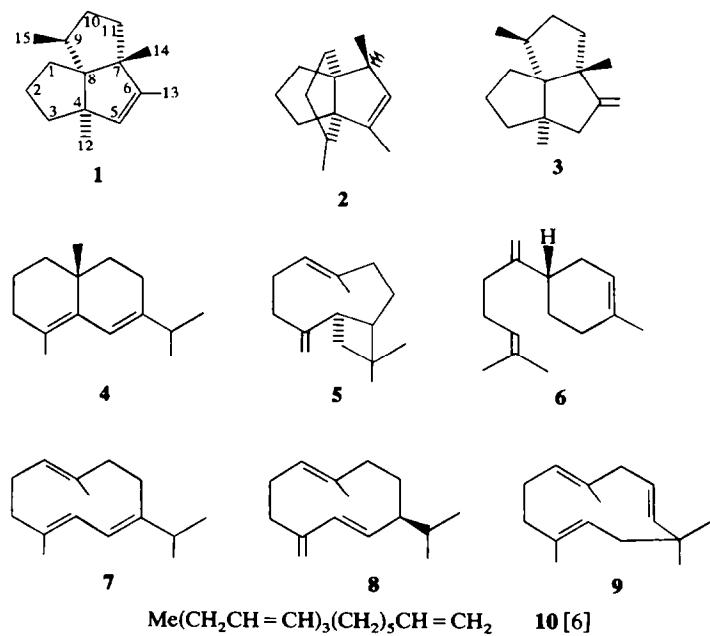
Die unpolare Anteile des Wurzelextraktes von *S. perfoliatum* L. ergibt 14 Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, die erst nach mehrfacher Chromatographie an Silbernitrat-imprägniertem Si gel getrennt werden konnten. Neben Isocomen (1) [2, 3], Modhephen (2) [4, 5], β -Isocomen (3) [4], Selina-4,6-dien (4), Caryophyllen (5), Bisabolen (6), Germacren C (7) [6], Germacren D (8) [7], Humulen (9) [8] und Apotaxen (10) [9] isoliert man schliesslich vier weitere Kohlenwasserstoffe, die offensichtlich noch nicht bekannt sind. Sie haben alle die gleiche Summenformel ($C_{15}H_{24}$) und die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen, daß sie nur eine Doppelbindung besitzen. Demnach handelt es sich um tricyclische Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe, deren 1H -NMR-Spektren vermuten lassen, daß es sich um Verbindungen handelt, die in ihren Strukturen 1-3 ähneln, deren Konstitutionen eindeutig gesichert sind [2-5].

Der von Silbernitrat am stärksten komplizierte Kohlenwasserstoff ist erst nach erneuter Chromatographie von 4 trennbar. Wie die NMR-Daten zeigen, besitzt er eine disubstituierte Doppelbindung (s. Tabellen 1 und 2). Die olefinischen Protonen koppeln

nur mit zwei geminal miteinander koppelnden allylischen Protonen. Daraus folgt, daß die Gruppierung $CH=CHCH_2$ von zwei quartären C-Atomen flankiert sein muß. Weiterhin erkennt man, daß die Verbindung vier Methylgruppen besitzt, von denen drei als Singulets erscheinen und nur eine ein Dublett ergibt. Eine nur geminal koppelnde CH_2 -Gruppe verlangt wiederum zwei nachbarständige quartäre C-Atome. Zusammen mit den ^{13}C -NMR-Spektren (s. Tabelle 2) folgt daraus, daß nur eine Verbindung vorliegen kann, bei der ähnlich wie bei 1-4 drei Fünfringe vorhanden sind. Um die relative Lage der Doppelbindung und die der Methylgruppen zu klären, haben wir das Olefin mit Osmiumtetroxid in ein Diol übergeführt sowie mit Persäure umgesetzt, was zur Bildung von zwei epimeren Epoxiden führt. Diese geben mit Alanat zwei epimere Alkohole. Eine eingehende Analyse der 1H -NMR-Daten (s. Tabelle 1) aller Derivate führt zu der Konstitution 11 für den Naturstoff, während den Derivaten die Strukturen 12-16 zukommen müssen. Da die beobachteten Kopplungen für 1-H bei 15 und 16 eindeutig die Konfiguration an C-1 erkennen lassen, folgt daraus auch die Konfiguration der Epoxide 13 und 14. Am Modell erkennt man, daß bei 16 die Methylgruppe an C-9 in den Deshieldingbereich der OH-Gruppe gelangt. Auch die beobachteten Shifts nach Zusatz von $Eu(fod)_3$, stützen die angenommene Konfiguration. 11 möchten wir Silphinen nennen.

Von den drei weiteren Kohlenwasserstoffen sind zwei offensichtlich Epimere oder Stellungsisomere. Ihre 1H - und ^{13}C -NMR-Daten ähneln wiederum teilweise denen von 1-3 und 11, jedoch ist keine klare Entscheidung zwischen den möglichen Konstitutionen 18 und 19 bzw. 20 und 21 möglich. Die 1H -NMR-Daten zeigen, daß eine der sekundären Methylgruppen jeweils in Allylstellung zu einer trisubstituierten Doppelbindung stehen muß, wobei jedoch die zu beobachtenden Kopplungen keine Entscheidung zulassen, ob das olefinische Proton allylisch oder vicinal koppelt, zumal bei dem einen Isomeren eine zweite Kopplung der olefinischen Methylgruppe zu beobachten ist, die wiederum entweder eine

* 238. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate'; 237. Mitt. Bohlmann, F., Knoll, K. H., Robinson, H. und King, R. M. (1980) *Phytochemistry* **19**, 107.



homoallylische oder eine W-Kopplung sein kann. Es war daher notwendig, Derivate darzustellen. Erst eine eingehende Analyse der ¹H-NMR-Spektren aller Derivate zeigt, daß es sich bei den Kohlenwasserstoffen um **20** und **21** handelt, die wir 7α H- bzw. β H-Silphiperfol-5-en nennen möchten.

Zunächst haben wir **20** und **21** mit Persäure umgesetzt. Man erhält dabei jeweils zwei epimere Epoxide (**26–29**). Auch mit Osmiumtetroxid erhält man jeweils zwei Diole (**22–25**). Da auch das Proton der jeweiligen $\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppierung keine vicinale Kopplung erkennen läßt, scheiden **18** und **19** als mögliche Strukturen für die Naturstoffe aus, nicht jedoch eine umgekehrte Substitution an C-5 bis C-7. Wir haben daher alle Diole mit Perjodsäure in Methanol umgesetzt. Dabei erhält man jedoch nicht

die erwarteten Ketoaldehyde, sondern je nach Reaktionszeit komplexe Gemische. Zur Klärung der Reaktion haben wir diese in Deuteriomethanol im NMR-Gerät verfolgt. Dabei zeigt sich, daß sehr schnell jeweils aus zwei Diolen die gleiche Verbindung gebildet wird. NMR- und Massenspektren zeigen daß es sich um **32** bzw. **35** handelt. Diese Acetate gehen dann in langsamer Reaktion beide in **37** über. Schliesslich bilden sich auch noch die drei Folgeprodukte **40**, **42** und **43**, deren Strukturen ebenfalls aus den Massen- und ¹H-NMR-Spektren (s. Tabelle 4) abgeleitet werden können. Der Reaktionsablauf läßt sich wie folgt deuten. Zunächst erfolgt sehr rasch die normale Spaltung zu den Ketoaldehyden **30** und **31**, die jedoch in Gegenwart von Methanol und Protonen sofort, wahrscheinlich über primär gebildete Halbacetale, in

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von **11–16** (CDCl_3 , 270 MHz)

11	12	13	Δ*	14	15	16
1-H <i>ddd</i> 5.58	<i>d(br)</i> 4.04	<i>dd(br)</i> 3.57	0.98	<i>dd</i> 3.46	<i>dd</i> 4.15	<i>s(br)</i> 4.14
2-H <i>ddd</i> 5.44	<i>ddd</i> 4.12	<i>d(br)</i> 3.30	1.17	<i>d</i> 3.38		
3-H <i>ddd</i> 2.46	<i>d</i> 2.06	<i>d</i> 2.09	0.58	<i>d</i> 1.90		
3'-H <i>ddd</i> 2.16	<i>dd</i> 1.87	<i>dd</i> 1.42	0.34	<i>dd</i> 2.09		
5-H <i>d</i> 1.69		<i>d</i> 1.94	0.93			
5'-H <i>d</i> 1.63	<i>m</i> 1.60	<i>d</i> 1.46	0.33	<i>s</i> 1.49	<i>ABq</i> 1.57	<i>ABq</i> 1.62
7-H <i>dd</i> 1.88	<i>dd</i> 2.76	<i>dd</i> 2.56	0.97	<i>dd</i> 1.94	<i>dd</i> 2.32	
9-H <i>ddq</i> 2.00	<i>ddq</i> 2.12	<i>ddq</i> 1.99	0.30	<i>ddq</i> 2.07	<i>ddq</i> 2.16	<i>ddq</i> 2.15
12-H <i>s</i> 1.08	<i>s</i> 1.06	<i>s</i> 1.09	0.28	<i>s</i> 1.05	<i>s</i> 1.07	<i>s</i> 1.21
13-H <i>s</i> 0.93	<i>s</i> 0.96	<i>s</i> 0.96	0.18	<i>s</i> 0.92	<i>s</i> 0.96	<i>s</i> 0.96
14-H <i>s</i> 0.98	<i>s</i> 0.98	<i>s</i> 0.96	0.19	<i>s</i> 1.00	<i>s</i> 0.94	<i>s</i> 0.92
15-H <i>d</i> 0.82	<i>d</i> 0.99	<i>d</i> 0.96	0.25	<i>d</i> 1.16	<i>d</i> 1.00	<i>d</i> 1.25

* Δ —Werte nach Zusatz von ca 0.2 Äquivalenten ($\text{Eu}(\text{fod})_3$). J (Hz): bei **11**: 1,2 = 5.5; 1,3 = 1,3' = 2; 2,3 = 2,3' = 2.3; 3,3' = 17; 5,5' = 12; 7,11 = 7; 7,11' = 11; 9,10 = 9,10' = 9,15 = 7; bei **12**: 1,2 = 5; 2,3' = 5; 2, OH = 5; 3,3' = 13; 7,11 = 4; 7,11' = 9; 9,10' = 9,10 = 7; bei **13/14**: 1,2 = 2,3' = 2.5; 3,3' = 15; 7,11' = 9; 9,10 = 9,10' = 9,15 = 7; bei **15**: 1,2 = 10.5; 1,2' = 6; 7,11 = 4; 7,11' = 9.5; bei **16**: 1,2 = 1,2' ~ 2.

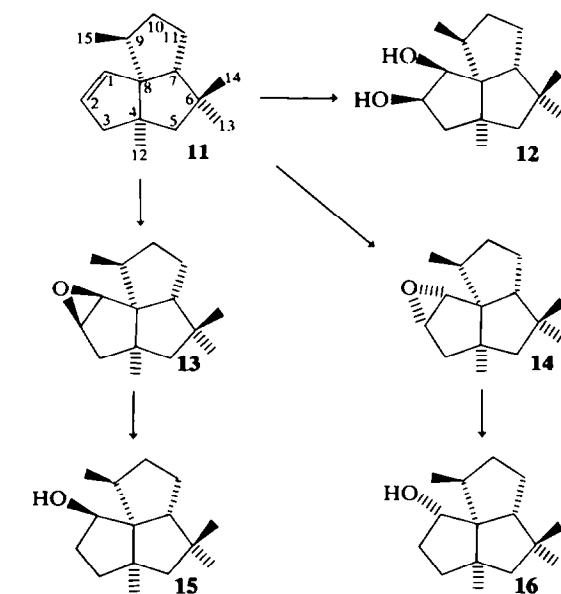
Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Daten von **11**, **20** und **21** (CDCl_3)

	11	20	21
C-1	<i>d</i> 138.5	<i>d</i> 43.1	<i>d</i> 52.7
C-2	<i>d</i> 125.4	<i>t</i> 30.0	<i>t</i> 30.2
C-3	<i>t</i> 51.4	<i>t</i> 36.0	<i>t</i> 37.8
C-4	<i>s</i> 49.4	<i>s</i> 57.7	<i>s</i> 56.6
C-5	<i>t</i> 58.7	<i>d</i> 133.3	<i>d</i> 133.6
C-6	<i>s</i> 39.4	<i>s</i> 142.5	<i>s</i> 140.9
C-7	<i>d</i> 64.0	<i>d</i> 55.2	<i>d</i> 51.2
C-8	<i>s</i> 72.6	<i>s</i> 64.4	<i>s</i> 65.4
C-9	<i>d</i> 38.7	<i>d</i> 37.9	<i>d</i> 42.7
C-10	<i>t</i> 37.6	<i>t</i> 29.4	<i>t</i> 36.2
C-11	<i>t</i> 27.7	<i>t</i> 23.3	<i>t</i> 34.9
C-12	<i>q</i> 26.7	<i>q</i> 20.2	<i>q</i> 20.6
C-13	<i>q</i> 31.1	<i>q</i> 17.3	<i>q</i> 19.8
C-14	<i>q</i> 27.4	<i>q</i> 17.2	<i>q</i> 14.5
C-15	<i>q</i> 16.4	<i>q</i> 15.4	<i>q</i> 14.4

Bei einigen nahe beieinander liegenden Triplets bzw. Quartetts sind die Zuordnungen evtl. vertauschbar. Die angegebenen wurden durch eingehende Modellbetrachtungen und durch Vergleich mit den Signallagen bei **1-3** unter Benutzung der üblichen Verschiebungsregeln durchgeführt.

die Cycloacetale **32** bzw. **35** übergehen. Anschließend erfolgt in langsam verlaufender Reaktion die protonenkatalysierte Methanolabspaltung, die in beiden Fällen zu **37** führt, da das Epimeriezentrum verschwindet. **42** und **43** sind offenbar Allyloxydationsprodukte von **37**, während für die Bildung von **40** entweder eine Hydrolyse von **43** oder aber eine α -Oxydation von im Gleichgewicht in geringer Menge vorhandenen Ketoaldehyd angenommen werden muß.

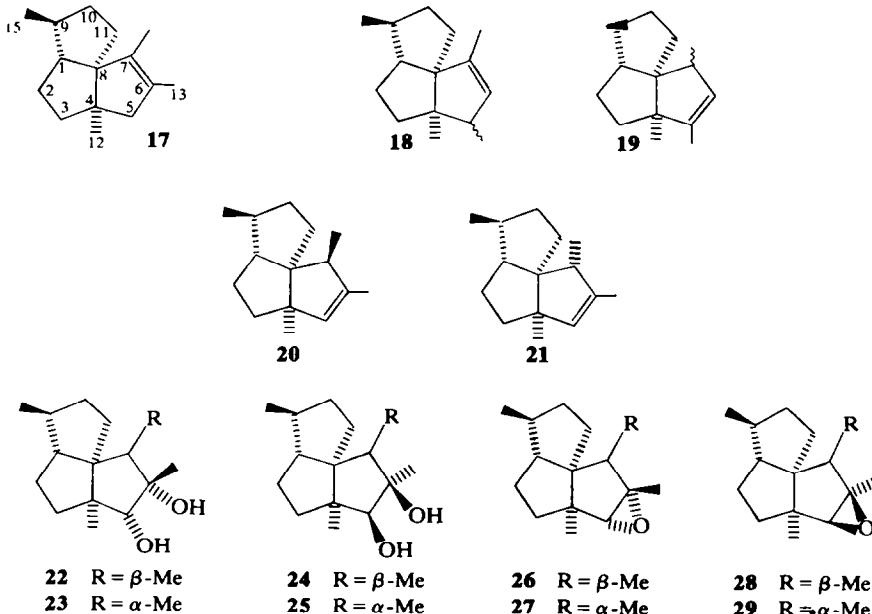
Auch bei tiefer Temperatur ist unter den Reaktionsbedingungen nicht die Bildung der Ketoaldehyde

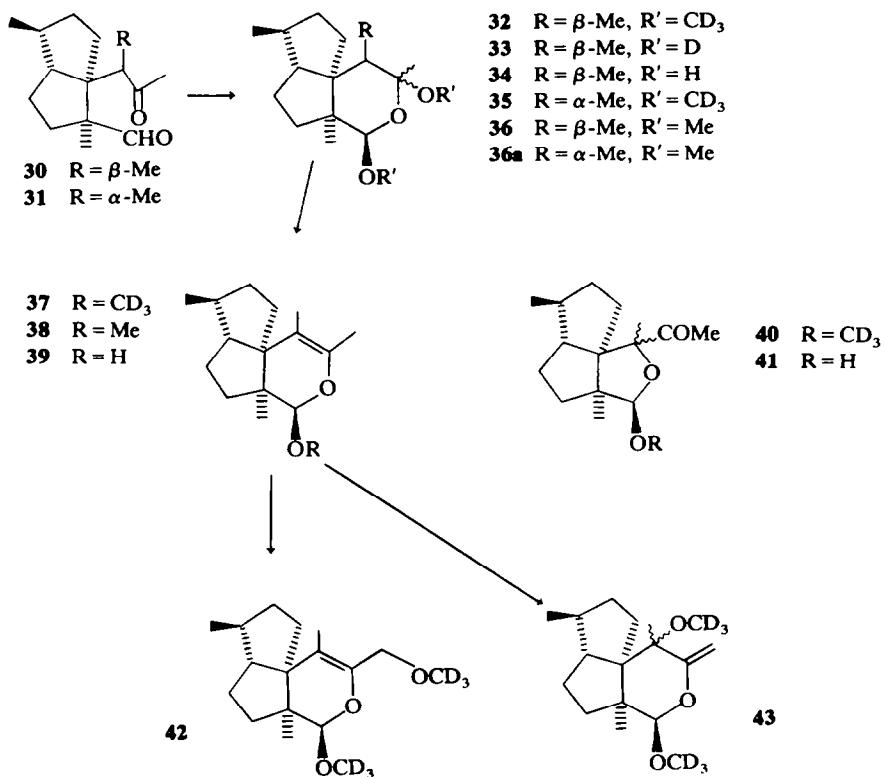


nachweisbar. Die Reaktion beginnt bei etwa $+5^\circ$, führt jedoch sofort zu **32** und **35**. In nicht deuteriertem Methanol erhält man entsprechend z.B. aus **23** das Cycloacetal **36**, das langsam in **38** übergeht. Die zu beobachtenden Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Methylsignale lassen in allen Fällen eine β -Stellung der O-Funktion an C-5 erkennen, während die an C-6 nicht sicher geklärt werden konnte.

Auch in absolutem Ether erhält man aus den Diolen mit Perjodsäure nicht die Ketoaldehyde sondern z.B. aus **24** das Halbacetal **39**, das langsam auch in **41** übergeht.

Mit Natriumperjodat in Methanol/Wasser erhält man dagegen in rascher Reaktion z.B. aus **22** oder **24** den Ketoaldehyd **30**, der jedoch auch unter diesen Bedingungen in das Halbacetal **34** bzw. in Deuteriomethanol in **33** übergeht. **34** gibt mit verd.





Schwefelsäure den Enolether **39** und das Cycloacetal **38**.

Eine eingehende Analyse aller ¹H-NMR-Daten zeigt eindeutig, daß den Naturstoffen die Konstitutionen **20** und **21** zukommen, obwohl die Spektren nur teilweise 1. Ordnung interpretierbar sind. Sorgfältige Doppelresonanz-Experimente sowie Messungen unter Zusatz von Eu(fod)₃ bestätigen jedoch die angenommenen Strukturen. Die Interpretation der beobachteten Eu(fod)₃-Shifts ist nur dann schlüssig, wenn man eingehende Vergleiche durchführt. Offenbar erfolgt die Komplexierung je nach der jeweiligen sterischen Situation aus unterschiedlichen Richtungen. Das erkennt man deutlich an den relativen Shifts der Methylsignale an C-4 bis C-7 (s. Tabelle 4). Auch der relative Angriff der Oxydationsmittel entspricht der angegebenen Konfiguration an C-7.

Die ¹H-NMR-Daten des vierten Kohlenwasserstoffs sind am besten vereinbar mit der Konstitution **17**. Die Daten ähneln sehr denen von **20** und **21**. Jedoch macht sich naturgemäß die veränderte Situation an C-5 bis C-7 auch entsprechend bei den NMR-Daten bemerkbar. Das ¹H-NMR-Spektrum (s. Tabelle 3) zeigt klar zwei olefinische Methylsignale und zwei geminal miteinander koppelnde allylische Protonensignale. **17** möchten wir Silphiperfol-6-en nennen. Die absolute Konfiguration der neuen Kohlenwasserstoffe ist nicht bekannt. Sie ist jedoch sehr wahrscheinlich bei allen Verbindungen (**1-3, 11, 17, 20** und **21**) die gleiche.

Auch die Wurzeln von *S. terebinthinaceum* Jacq. und *S. asteriscus* L. enthalten in ähnlicher Zusammensetzung die beschriebenen Kohlenwasser-

stoffe, während *S. integrifolium* Michx. nur Isohumulen (**50**) liefert, obwohl die übrigen Inhaltsstoffe weitgehend denen der übrigen untersuchten Arten entsprechen.

Für die Biogenese von **11, 17, 20**, und **21** läßt sich folgendes Schema diskutieren. Die Protonierung von Caryophyllen (**5**) würde das Kation **44** liefern, das sich über das Cyclopropyl-Kation **45** in das Kation **46** umlagern könnte. Erneute Umlagerung zu **47** bzw. **48** und **49** würde die Vorstufen der Naturstoffe liefern. Ähnliche Mechanismen können auch die Bildung der ungewöhnlichen Kohlenwasserstoffe **1-3** deuten.

Bemerkenswert ist die grosse Variationsbreite von C-Gerüsten bei den untersuchten *Silphium*-Arten und die grosse Zahl anomaler Sesquiterpene. Sesquiterpene mit drei Fünfringen sind offenbar bisher kaum beobachtet worden. Bei Compositen sind bisher nur **1** und **2** aus den Gattungen *Isocoma* und *Berkheya*, hier zusammen mit **3**, isoliert worden. **1** haben wir allerdings auch aus *Gerbera*-Arten isoliert. Möglicherweise sind jedoch derartige Vergindungen doch häufiger und bisher nur nicht entdeckt worden.

Wahrscheinlich darf man sie in den Primärstoffwechsel der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe einordnen, so daß sie in chemotaxonomischer Hinsicht keine grosse Bedeutung besitzen dürften. Auffällig ist jedoch, daß wir bei *S. integrifolium* keine derartigen Verbindungen isolieren konnten, so daß anzunehmen ist, daß hier die spezifischen Enzymsysteme für die Umwandlung in tricyclische Kohlenwasserstoffe fehlen, obwohl Humulen die Vorstufe für Caryophyllen sein dürfte.

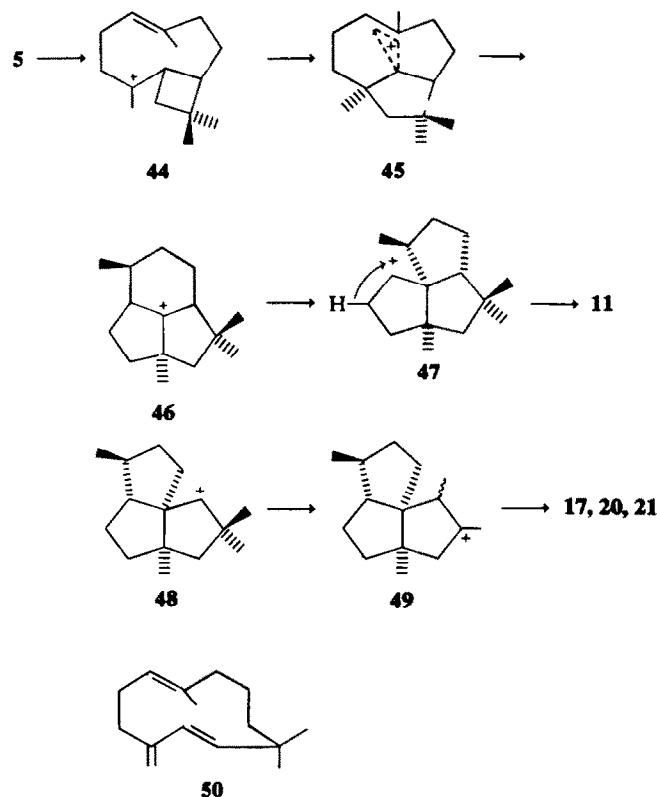
Tabelle 3. ^1H -NMR-Daten von **17** und **20–29** (270 MHz, CDCl_3)

	5-H	7-H	9-H	11-H	12-H	13-H	14-H	15-H	OH
17	<i>d</i> (<i>br</i>) 1.95 <i>d</i> (<i>br</i>) 2.22		<i>ddq</i> 1.72		<i>s</i> 1.00	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.52	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.55	<i>d</i> 0.96	—
20	<i>s</i> (<i>br</i>) 4.94	<i>q</i> (<i>br</i>) 2.26	<i>m</i> 1.67	<i>m</i> 1.82	<i>s</i> 0.97	<i>dd</i> 1.67	<i>d</i> 0.98	<i>d</i> 0.94	—
21	<i>s</i> (<i>br</i>) 4.91	<i>q</i> (<i>br</i>) 2.60	<i>m</i> 1.67		<i>s</i> 0.93	<i>dd</i> 1.56	<i>d</i> 0.99	<i>d</i> 0.96	—
22	<i>d</i> 3.26 Δ^* 1.44	<i>q</i> 1.89 1.57		<i>m</i> 2.18 0.60	<i>s</i> 1.04 0.39	<i>s</i> 1.10 0.59	<i>d</i> 0.91 0.43	<i>d</i> 0.93 0.09	<i>s</i> (<i>br</i>) 2.44
23	<i>s</i> 3.34 Δ 1.19	<i>q</i> 1.57 0.64		<i>m</i> 1.97 0.50	<i>s</i> 1.01 0.48	<i>s</i> 1.18 0.46	<i>d</i> 0.99 0.45	<i>d</i> 0.96 0.07	<i>s</i> (<i>br</i>) 2.39
24	<i>d</i> 3.33 Δ 1.01	<i>m</i> 1.55 0.58			<i>s</i> 0.97 0.56	<i>s</i> 1.17 0.46	<i>d</i> 0.94 0.40	<i>d</i> 0.93 0.13	<i>d</i> 2.13
25	<i>d</i> 3.34	<i>q</i> 2.01			<i>s</i> 0.94	<i>s</i> 1.13	<i>d</i> 0.98	<i>d</i> 0.99	<i>d</i> 2.48 <i>s</i> 2.11
Δ	0.76	0.71			0.33	0.30	0.26	0.10	
26	<i>s</i> 2.94 Δ 1.91	<i>q</i> 1.93 0.68		<i>m</i> 1.93 0.55	<i>s</i> 1.08 0.64	<i>s</i> 1.33 0.73	<i>d</i> 1.01 0.65	<i>d</i> 0.91 0.20	—
27	<i>s</i> 2.97	<i>q</i> 2.07		<i>m</i> 1.93	<i>s</i> 1.06	<i>s</i> 1.31	<i>d</i> 0.97	<i>d</i> 0.95	
28	<i>s</i> 2.95				<i>s</i> 0.94	<i>s</i> 1.38	<i>d</i> 0.98	<i>d</i> 0.92	
29	<i>s</i> 2.97	<i>q</i> 1.88			<i>s</i> 0.90	<i>s</i> 1.29	<i>d</i> 1.04	<i>d</i> 0.95	

* Δ —Werte nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$.J(Hz): 9,15 = 6.5; bei **20–29**: 7,13 = 7; bei **17**: 5,5' = 16; 9,10 = 9,10' ~ 7; bei **20**: 5,7 = 5,13 = 1.3; bei **21**: 5,7 = 2.5; 5,13 = 13,14 = 1.3; bei **22**: 5, OH = 2.5; bei **24/25**: 5, OH = 7.Tabelle 4. ^1H -NMR-Daten von **30** und **32–43**

	5-H	12-H	14-H	13-H	15-H	OMe	versch.
30	<i>s</i> 9.65	<i>s</i> 1.15	<i>d</i> 1.23	<i>s</i> 2.09	<i>d</i> 1.03	—	7-H <i>q</i> 2.80
32	<i>s</i> 4.26	<i>s</i> 1.00	<i>d</i> 0.97	<i>s</i> 1.34	<i>d</i> 0.94	—	
33/34	<i>s</i> 4.68	<i>s</i> 1.07	<i>d</i> 0.97	<i>s</i> 1.33	<i>d</i> 0.95	—	
35*	<i>s</i> 4.40	<i>s</i> 0.89	<i>d</i> 0.99	<i>s</i> 1.33	<i>d</i> 1.01	—	
36	<i>s</i> 4.26	<i>s</i> 1.00	<i>d</i> 0.96	<i>s</i> 1.33	<i>d</i> 0.93	<i>s</i> 3.48 <i>s</i> 3.22	
36a	<i>s</i> 4.48	<i>s</i> 0.94	<i>d</i> 0.99	<i>s</i> 1.35	<i>d</i> 1.03	<i>s</i> 3.50 <i>s</i> 3.23	11-H <i>m</i> 2.22
37	<i>s</i> 4.30	<i>s</i> 0.96	<i>q</i> 1.59	<i>q</i> 1.75	<i>d</i> 1.03	—	
38	<i>s</i> 4.30	<i>s</i> 0.96	<i>q</i> 1.59	<i>q</i> 1.75	<i>d</i> 1.03	<i>s</i> 3.46	
Δ^\dagger	0.47	0.22	0.06	-0.02	0.04	0.16	
39	<i>d</i> 4.76	<i>s</i> 0.98	<i>q</i> 1.60	<i>q</i> 1.75	<i>d</i> 1.04	—	
40	<i>s</i> 4.60	<i>s</i> 1.08	<i>s</i> 1.35	<i>s</i> 2.24	<i>d</i> 0.90	—	
41	<i>d</i> 4.61	<i>s</i> 0.94	<i>s</i> 1.45	<i>s</i> 2.26	<i>d</i> 1.02	—	
42	<i>s</i> 4.36	<i>s</i> 0.98	<i>s</i> 1.70	<i>d</i> 4.00 <i>d</i> 3.89	<i>d</i> 1.03	—	
43	<i>s</i> 3.46	<i>s</i> 1.03	<i>s</i> 1.26	<i>s</i> 5.04 <i>s</i> 4.91	<i>d</i> 0.97	—	

* in CD_3OH .† Δ —Werte nach Zusatz von ca 0.2 Äquivalenten $\text{Eu}(\text{fod})_3$.J(Hz): 7,14 = 7; 9,15 = 6.5; bei **37–39**: 13,14 = 1; bei **42**: 13,13' = 12.



EXPERIMENTELLES

IR: CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: TMS als innerer Standard; $^{13}\text{C-NMR}$: CDCl_3 , TMS als innerer Standard; MS: 70 eV, Direkteinlaß und Varian MAT 44 mit GC-Kombination; optische Rotation: CHCl_3 . Die aus Samen angezogenen, frisch zerkleinerten Wurzeln extrahierte man mit Ether-Petrol, 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel Akt. St. II) und die Petrol-Fraktionen weiter durch mehrfache SC an AgNO_3 -imprägniertem Si gel (aufgeschlämmt in 15 proz. wässriger AgNO_3 -Lösung und anschliessend bei 100° getrocknet). Mit Petrol erhielt man so aus dem Extrakt von 2 kg Wurzeln von *Silphium perfoliatum* (Herbar Nr. 78/1180) nacheinander (teilweise wiederholte SC) 250 mg 1, 40 mg 20, 17 mg 11, 40 mg 21, 200 mg 2, 90 mg 17, sowie 225 mg 3 und 230 mg 4 (getrennt durch SC an normalem Si gel). Mit kontinuierlichem Ether-Zusatz folgten 100 mg 5, 150 mg 6, 200 mg 7, 250 mg 8, 180 mg 10 und 200 mg 9.

Die Petrol-Fraktion aus 200 g Wurzeln von *S. asteriscus* (Herbar Nr. 78/1189) ergab 30 mg 5, 40 mg 6, 20 mg 9, 40 mg 20 und 40 mg 21. Aus 450 g Wurzeln von *S. terebinthinaceum* (Herbar Nr. 78/1178) lieferten 1 g Kohlenwasserstoffe. Das durch GC-MS-Kombination untersuchte Gemisch entsprach dem aus *S. perfoliatum*. Auf eine präparative Trennung wurde verzichtet. 150 g Wurzeln von *S. integrifolium* (Herbar Nr. 78/1187) ergaben lediglich 150 mg 50 in der Petrol-Fraktion.

Silphinen (11). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3040, 1620, 1460, 1380, 845. MS: M^+ m/e 204.180 (35%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$); $-\text{Me}$ 189 (44); $-\text{C}_3\text{H}_7$ 161 (25); C_3H_5^+ 41 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ}^h = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-21.3 \quad -22.0 \quad -24.9 \quad -39.6} (c = 3.7).$$

20 mg 11 wurden in 3 ml CH_2Cl_2 mit 1.2 Äquivalenten *m*-Chlorperbenzoësäure versetzt. Nach 1 hr stehen bei RT wurde neutral gewaschen und das erhaltene Gemisch durch DC (Ether-Petrol, 1:10) getrennt. Man erhielt 12 mg 13 und 4 mg 14 als farblose Öle, $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 1. MS: M^+ m/e 220.183 (4%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$); $-\text{Me}$ 205 (22); 205-CO 177 (110).

20 mg 11 in 1 ml Pyridin versetzte man mit 25 mg OsO_4 in 0.5 ml Pyridin. Nach 1 hr fügte man 180 mg NaHSO_3 in 2 ml Pyridin und 3 ml Wasser hinzu und rührte 30 min bei RT. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Ether auf, wusch neutral und trennte den Eindampfrückstand durch DC (Ether-Petrolether, 1:1). Man erhielt 15 mg 12, farblose Kristalle aus Ether-Petrolether, Schmp. 98°; $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 1. MS: M^+ m/e 238.193 (2%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$); $-\text{Me}$ 223 (4); $-\text{H}_2\text{O}$ 220 (3); 220- Me 205 (3); 220- H_2O 202 (6); $\text{C}_{11}\text{H}_7^+$ 149 (100).

Silphiperol-6-en (17). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1455, 1380. MS: M^+ m/e 204.188 (92%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$); $-\text{Me}$ 189 (45); $-\text{C}_2\text{H}_5$ 175 (100); $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 3.

$$[\alpha]_{24^\circ}^h = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-92.8 \quad -96.6 \quad -110.5 \quad -194.0} (c = 0.8).$$

7aH-Silphiperol-5-en (20). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3040, 1450, 1380. MS: M^+ m/e 204.188 (18%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$); $-\text{Me}$ 189 (8); $-\text{C}_2\text{H}_5$ 175 (100); $-\text{C}_3\text{H}_6$ 162 (9); $-\text{C}_3\text{H}_7$ 161 (8); 162- Me 147 (16); 162- C_2H_5 133 (32); $\text{C}_9\text{H}_{14}^+$ 122 (32); $\text{C}_9\text{H}_{13}^+$ 121 (33); $\text{C}_9\text{H}_{11}^+$ 119 (36); C_8H_9^+ 105 (27); C_7H_7^+ 91 (28); C_5H_7^+ 55 (32).

$$[\alpha]_{24^\circ}^h = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-31.5 \quad -32.6 \quad -37.7 \quad -64.6} (c = 0.65).$$

20 mg 20 wurden wie oben mit OsO_4 umgesetzt. Man erhielt 70 mg 22 und 15 mg 24.

22. Farblose Kristalle aus Ether-Petrol, Schmp. 69°; $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 3.

24. Farbloses Öl, $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 3. 20 mg **20** wurden wie oben mit Persäure umgesetzt. Nach DC (Ether-Petrol, 1:10) erhielt man 15 mg **26** und 3 mg **28**, farbloses Öl, $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 3.

7 β H-Silphiperfol-5-en (21). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3040, 1465, 1450, 1380. MS M^+ m/e 204.188 (55%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$); $-\text{Me}$ 189 (61); $-\text{C}_2\text{H}_5$ 175 (100); $-\text{C}_3\text{H}_7$ 161 (35); 175– C_2H_4 147 (79); 161– C_2H_4 133 (65); $\text{C}_9\text{H}_{12}^+$ 122 (98); $\text{C}_9\text{H}_{13}^+$ 121 (96); $\text{C}_9\text{H}_{11}^+$ 119 (89); $\text{C}_8\text{H}_{11}^+$ 107 (68); C_8H_9^+ 105 (69).

$$[\alpha]_{24^\circ} = \frac{589}{-100.3} \quad \frac{578}{-104.8} \quad \frac{546}{-119.6} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-207.1} (c = 1.86).$$

60 mg **21** wurden wie oben mit OsO_4 umgesetzt. Nach DC (Ether-Petrol, 1:1) erhielt man 50 mg **23**, farblose Kristalle aus Ether-Petrolether, Schmp. 93°. MS: M^+ m/e 238.193 (4%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$); $-\text{Me}$ 223 (3); $-\text{H}_2\text{O}$ 220 (12); 220– Me 205 (8); 220– H_2O 202 (8); $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$ 135 (100) und 9 mg **25**, farbloses Öl, $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 3. 20 mg **21** wurden wie oben epoxidiert. Nach DC (Ether-Petrol, 1:10) erhielt man 8 mg **27** und 8 mg **29**, farbloses Öl, $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 3.

Umsetzung der Diole 22–25 mit Perjodsäure. (a) Je 5 mg der Diole in 0.5 ml Deuteriomethanol versetzte man mit 20 mg H_5JO_6 und verfolgte die Reaktion im NMR-Spektrum. Nach ca 5 min bei 25° hatten sich **32** bzw. **35** gebildet und nach ca 1 hr lag hauptsächlich **37** vor. Dann bildeten sich langsam auch **40**, **42** und **43**. (b) Der Versuch mit **22** wurde bei –72° begonnen und im NMR-Gerät verfolgt. Erst bei +5° begann die Bildung von **32**. (c) Der Versuch wurde wie unter (a) durchgeführt, jedoch nach 30 min abgebrochen. Nach Zugabe von Wasser wurde ausgeethert. Durch DC (Ether-Petrol, 1:10) wurden die Reaktionsprodukte isoliert.

32. Farbloses Öl, MS: (CI, Isobutan als Stoßgas): M^+ : 289 (1%) ($\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{D}_6\text{O}_3$); $-\text{CD}_3\text{OH}$ 254 (100); 254– CD_3OH 219 (9) $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 4.

35. Farbloses Öl, MS (CI): M^+ : 289 (1%) ($\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{D}_6\text{O}_3$); $-\text{CD}_3\text{OH}$ 254 (100); $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 4.

37. Farbloses Öl, MS: M^+ m/e 253.212 (11%) ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{D}_3\text{O}_2$); $-\text{CD}_3\text{OH}$ 218 (1); $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}^+$ 152.120 (100); 153– Me 137 (55) $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 4.

40. Farbloses Öl, MS(CI): M^+ : 270 (100%) ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{D}_3\text{O}_3 + 1$); $-\text{CD}_3\text{OH}$ 235 (72); $^1\text{H-NMR}$: s. Tabelle 4.

42. Farbloses Öl, MS: M^+ m/e 286 (13%) ($\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{D}_6\text{O}_3$); $-\text{CH}_2\text{OCD}_3$ 238 (28); $-\text{CD}_3\text{OH}$ 203 (6); 203– H_2O 185 (100); $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 4.

43. Farbloses Öl, $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 4. Der analoge Versuch in Methanol mit **23** lieferte **36a** und **38** als farbloses Öl, $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 4.

(d) 10 mg **24** in 2 ml absol. Ether rührte man 1 hr mit 20 mg Perjodsäure. Nach DC (Ether-Petrol 1:10) erhielt man 6 mg **39** und 2 mg **41** als farblose Öle, $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 4. (e) 10 mg **22** bzw. **24** in 2 ml Methanol und 0.5 ml Wasser versetzte man mit 20 mg Natriumperjodat. Nach 10 min Rühren wurde mit Wasser versetzt und ausgeethert. Den Eindampfrückstand trennte man durch DC (Ether-Petrol, 1:10). Man erhielt in ca 80 proz. Ausb. **30**, farbloses Öl, IR cm^{-1} : 2740 (CHO), 1720 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 4. MS: M^+ m/e 236.178 (7%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$); $-\text{MeCO}^+$ 193 (10); $-\text{MeCHCOMe}$ 165 (20); 165– CHO 136 (100).

Außerdem isolierte man in ca 10 proz. Ausbeute **34**, farbloses Öl, MS: M^+ m/e 254 (0.3%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$); $-\text{H}_2\text{O}$ 236 (3); $\text{C}_{10}\text{H}_{16}^+$ 136 (100). **34** geht in Methanol nach Zusatz von verd. H_2SO_4 in **36** und **38** über. In CD_3OH erhält man analog **33** ($^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 4).

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

LITERATUR

- Bohlmann, F. und Jakupovic, J. (1979) *Phytochemistry* **18** (im Druck).
- Zalkow, L. H., Harris, R. N., III, Van Derveer, D. und Bertrand, J. A. (1977) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 456.
- Bohlmann, F., Le Van, N. und Pickardt, J. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 3777.
- Zalkow, L. H., Harris, R. N., III und Van Derveer, D. (1978) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 420.
- Bohlmann, F., Le Van, N., Van Cuong Pham, T., Schuster, A., Zabel, V. und Watson, W. H. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1831.
- Morikawa, K. und Hirose, Y. (1969) *Tetrahedron Letters* 1799.
- Yorihara, K., Okta, Y., Sakai, T. und Hirose, Y. (1969) *Tetrahedron Letters* 2263.
- Corey, E. J. und Hamanaka, E. (1967) *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2758.
- Romanuk, M., Herout, V. und Sorm, F. (1959) *Collect. Czech. Chem. Commun.* **24**, 2018.