

NEUE OBLIQUIN-DERIVATE AUS *HELICHRYSUM SERPYLLIFOLIUM**

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 10 Juli 1979)

Key Word Index—*Helichrysum serpyllifolium*; *H. vestitum*; Compositae; coumarins; obliquin derivatives.

Helichrysum serpyllifolium (Berg.) Pers. ist bisher noch nicht auf seine Inhaltsstoffe untersucht worden. Da die Zugehörigkeit dieser Art zur Gattung *Helichrysum* nicht sicher ist (Hilliard, O., Privatmitt), war es von Interesse, ob die Inhaltsstoffe Anhaltspunkte für die Stellung dieser Art geben. Die Wurzeln liefern das weit verbreitete Pentainen **1**, β -Amyrinacetat (**2**) sowie Obliquin (**3**) [1, 2] und zwei substituierte Derivate, denen aufgrund der spektroskopischen Daten die Strukturen **4** und **5** zukommen (s. Tabelle 1). **4** liefert mit Diazomethan **5**. Die Stellung der O-Funktion folgt eindeutig aus dem zu beobachtenden Shift des Signals für 4-H im Vergleich zur Lage bei **3**. Die übrigen Signale entsprechen weitgehend denen von Obliquin (**3**), dessen Konstitution durch Synthese gesichert ist [2]. Die oberirdischen Teile liefern lediglich **1**. Auch die Wurzeln von *H. vestitum* Less. enthalten neben **6** und **7** Obliquin (**3**). Bisher ist **3** bei Compositen nur aus einer *Phaenocoma*-Art isoliert worden [2]. Da **1** in der ganzen Tribus weit verbreitet ist und **2** ebenfalls nicht als charakteristisch angesehen werden kann, ist damit das Cumarin Obliquin (**3**) allein von chemotaxonomischer Bedeutung, obwohl sicher keine enge Beziehung von *H. serpyllifolium* zu *Phaenocoma* zu sehen ist [3]. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob das Cumarin evtl. doch häufiger vorkommt.

* 18. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Cumarine'; 17. Mitt. Bohlmann, F. und Wienhold, C. (1979) *Chem. Ber.* **112**, 2344.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von Cumarinen **3**–**5**

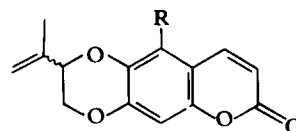
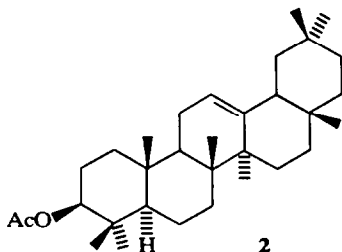
	3	4	5
3-H	d 6.27	d 6.22	d 6.23
4-H	d 7.57	d 7.98	d 7.57
5-H	s 7.01	—	—
8-H	s 6.87	s 6.47	s 6.64
9-H	dd 4.39	dd 4.39	dd 4.38
9'-H	dd 4.04	dd 4.06	dd 4.04
10-H	dd(br) 4.54	dd(br) 4.57	dd(br) 4.54
12-H	s(br) 5.14	s(br) 5.17	s(br) 5.14
12'-H	s(br) 5.19	s(br) 5.20	s(br) 5.21
13-H	s(br) 1.86	s(br) 1.87	s(br) 1.88
OMe	—	—	s 4.03

270 MHz, CDCl₃, TMS als innerer Standard.
J(Hz): 3, 4 = 9.5; 9, 9' = 12; 9, 10 = 2; 9', 10 = 8.

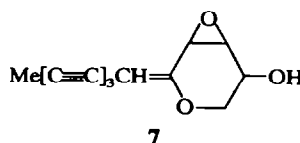
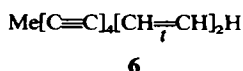
EXPERIMENTELLES

Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether-Petrol (1:2) und trennt die erhaltenen Extrakte zunächst durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch DC (Si gel GF₂₅₄). Bekannte Substanzen identifizierte man durch Spektren-Vergleich.

Helichrysum serpyllifolium (Herbar Nr. 77/348). 30 g Wurzeln ergaben 1 mg **1**, 2 mg **2**, 3 mg **3**, 2 mg **4** (Ether-Petrol, 1:1) und 3 mg **5** (Ether-Petrol, 1:1), während 70 g oberirdische Teile nur 0.1 mg **1** lieferten.



3 R = H
4 R = OH
5 R = OMe



Helichrysum vestitum (Herbar Nr. 73/49). 1 kg Wurzeln ergab 1 mg 6, 1 mg 7 und 15 mg 3.

5-Hydroxyobliquin (4). Farblose Kristalle aus Ether, Schmp. 211°. IR cm^{-1} : 3560 (OH); 1740 (Cumarin). MS: M^+ m/e 260.068 (100%) ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5$); -Me 245 (5); 2 mg 4 versetzte man mit etherischer Diazomethan-Lösung. Nach 5 min Stehen bei 25° wurde eingedampft. Nach DC (Ether-Petrol, 1:1) erhielt man neben Ausgangsmaterial ca 1 mg 5, farblose Kristalle aus Ether-Petrol, Schmp. 110–15°, IR- und ^1H -NMR-Spektren identisch mit denen des Naturstoffs.

5-Methoxyobliquin (5). Farbloses, nicht völlig frei von 3 erhaltenes Öl, IR: 1740 (Cumarin); MS: M^+ m/e 274.084 (100%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$); -Me 259 (5); - C_4H_2 219 (22).

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

LITERATUR

1. Dean, F. M. und Parton, B. (1969) *J. Chem. Soc.* 526.
2. Bohlmann, F. und Franke, H. (1973) *Phytochemistry* **12**, 726.
3. Merxmüller, H., Leins, P. und Roessler, H. (1977) *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. L., eds.) S. 577–602. Academic Press, London.

NEW FUROFURANO LIGNANS FROM *JUSTICIA SIMPLEX**

SHIBNATH GHOSAL, SHANTA BANERJEE and DINESH K. JAISWAL

Pharmaceutical Chemistry Research Laboratory, Department of Pharmaceutics, Banaras Hindu University, Varanasi-5, India

(Received 22 May 1979)

Key Word Index—*Justicia simplex*; Acanthaceae; 3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane lignan; justisolin; lignan *O*-glucoside; simplexoside; isolation; structure elucidation; biological function.

Abstract—A new 3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane lignan, named justisolin, and a new lignan *O*-glucoside, named simplexoside, were isolated from the whole plant of *Justicia simplex* D. Don. (Acanthaceae), collected at fruiting. The structure of the free lignan was established as 2*e*-(3,4-methylenedioxy-6-hydroxy)-phenyl-6*e*-piperonyl-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane (1) and that of the glucoside as 2*e*-(3-methoxy-4-*O*- β -D-glucopyranosyl)-phenyl-6*e*-piperonyl-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane (2) on the basis of chemical transformation and spectral evidence. The biological functions of these and related lignans are appraised.

Justicia simplex D. Don. (Acanthaceae), a native to the Western Himalayas, is used in popular medicine in the Kumaon region of Uttar Pradesh, as an anti-stress and anti-fatigue plant drug. Recently, we reported the isolation and structural elucidation of a number of new and known 3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane lignans from a petrol extract of this species collected at flowering [1]. An EtOH extract of the defatted plant gave two glucosyloxy-arylnaphthalide lignans as minor entities [2]. Since plants at different stages of growth are known to elaborate different chemical constituents having different biological functions [3,4], it was thought worthwhile to examine the chemical characters of the species collected at fruiting.

A petrol extract of the dried and milled plant on

column chromatography and fractional crystallization afforded a new lignan (1) in addition to sesamin [1], asarinin [1], and sitosterol [1]. An EtOH extract of the defatted marc, on the other hand, gave a new lignan glucoside (2). The two new compounds were characterized as follows.

Compound 1. The compound, mp 146–148°, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (M^+ , 370), showed UV maxima characteristic of furofurano lignans [2]. UV maxima showed a bathochromic shift in the presence of NaOMe. In the MS, it exhibited significant fragment ions, resulting from the dual breakdown [5,6] at m/e 149, 135, 121 corresponding to the piperonyl moiety, and m/e 166, 165, 151, and 137 ascribable to a hydroxymethylenedioxyphenyl moiety. The latter fragment ion peaks were shifted by 14 amu in the corresponding Me ether. The 90 MHz ^1H NMR spectrum of the compound, in CDCl_3 , confirmed and amplified the conclusions drawn above. The protons associated with the

*Part 2 in the series 'Chemical Constituents of *Justicia*'. For Part 1 see ref. [1].