

## NEUE GERANYLPHLOROGLUCIN-DERIVATE AUS *HELICHRYSUM MONTICOLA* \*

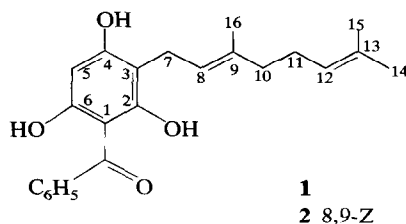
FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

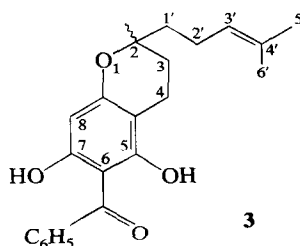
(Eingegangen am 8 Juni 1979)

**Key Word Index**—*Helichrysum monticola*; Compositae; phloroglucinol derivatives; geranyl derivatives.

Im Rahmen unserer Untersuchungen südafrikanischer *Helichrysum*-Arten [1] haben wir *H. monticola* Hilliard auf ihre Inhaltsstoffe überprüft. Die oberirdischen Teile enthalten neben dem weitverbreiteten Pentainen das Phloroglucin-Derivat **1**, das wir schon früher aus *Leontonyx*-Arten [2] und *H. crispum* [3] isoliert haben. Daneben isoliert man jedoch auch das entsprechende Neryl-Derivat (**2**). Das <sup>1</sup>H NMR Spektrum des nicht trennbaren Gemisches erlaubt eine eindeutige Zuordnung, da, wie in ähnlichen Fällen [4], die Signale für 12-H deutlich verschieden liegen (s. Tabelle 1).



Weiterhin isoliert man ein Phloroglucin-Derivat, das die gleiche Summenformel besitzt wie **1** und **2**. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum (s. Tabelle 1) zeigt, daß es sich um die cyclisierte Verbindung **3** handeln muß, wobei die Stellung der freien OH-Gruppen eindeutig aus der



Lage der OH-Signale folgt (s. 10.94). Eine freie OH-Gruppe an C-4 und C-6 würde ein sehr tief liegendes Singulett für eine brückengebundene OH-Gruppe erfordern. Bei **3** beobachtet man dagegen, wie in analogen Fällen, einen Mittelwert zwischen einem phenolischen und einem brückengebundenen OH-Signal. Die Stereochemie an C-2 kann nicht angegeben werden.

Schliesslich isoliert man noch in geringer Menge zwei Pentahydroxy Verbindungen, bei denen es sich um die Dihydrochalkone **4** und **5** handeln dürfte. Wiederum erkennt man im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum, dass einmal die Geranyl- und einmal die Neryl-Seitenkette vorliegt. Da das NMR-Spektrum weiter zeigt, daß der Phenylrest nur eine paraständige OH-Gruppe besitzt, ist die Stellung der Seitenkette an C-3 am wahrscheinlichsten, da bisher keine derartigen Verbindungen isoliert wurden, bei denen eine Seitenkette an C-4 steht. Die Spektren der durch Acetylierung dargestellten Pentaacetate geben ebenso wie die von **4** und **5** keine Aussage über die Stellung der Seitenkette.

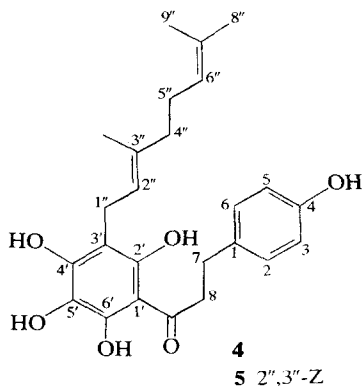
\*244. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 243. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1980) *Phytochemistry*, **19**, 587.

Tabelle 1. <sup>1</sup>H NMR-Daten von **1-5** (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS als innerer Standard)

	<b>1*</b>	<b>2*</b>	<b>3*</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	
5-H	<i>s</i> 5,94	<i>s</i> 5,93	3 <sub>1</sub> -H <i>ddd</i> 1,87	2,6-H	<i>d(br)</i> 7,10	
7-H	<i>d(br)</i> 3,38		3 <sub>2</sub> -H <i>ddd</i> 1,78	3,5-H	<i>d(br)</i> 6,75	
8-H	} <i>t(br)</i> 5,26		4-H <i>t(br)</i> 2,60	7-H	<i>t(br)</i> 2,94	
8'-H			8-H <i>s</i> 5,88	8-H	<i>t(br)</i> 3,35	
10-H	} <i>s(br)</i> 2,08		1'-H <i>m</i> 1,65	1''-H	<i>d(br)</i> 3,37	
11-H			2'-H <i>dt</i> 2,09	2''-H	<i>s(br)</i> 5,25	
12-H	<i>t(br)</i> 5,05	<i>t(br)</i> 5,15	3'-H <i>t(br)</i> 5,11	4''-H	} <i>s(br)</i> 2,09	
14-H	<i>s(br)</i> 1,58	<i>s(br)</i> 1,62	5'-H <i>s(br)</i> 1,61	5''-H		
15-H	<i>s(br)</i> 1,66	<i>s(br)</i> 1,68	6'-H <i>s(br)</i> 1,68	6''-H	<i>t(br)</i> 5,05	<i>t(br)</i> 5,15
16-H	<i>s(br)</i> 1,79	<i>s(br)</i> 1,75	7'-H <i>s</i> 1,32	8''-H	<i>s(br)</i> 1,58	<i>s(br)</i> 1,62
OH	<i>s</i> 10,29	<i>s</i> 10,26	OH <i>s</i> 10,94	9''-H	<i>s(br)</i> 1,66	<i>s(br)</i> 1,69
				10''-H	<i>s(br)</i> 1,80	<i>s(br)</i> 1,77

\*PhCO *d(br)* 7,64, *t(br)* 7,51, *t(br)* 7,57 (*J* = 8 Hz).

*J*(Hz): bei **1/2**: 7,8 = 11,12 = 7; bei **3/3,3'**: 14; 3,4 = 7; 1',2' = 2',3' = 7; bei **4/6**: 7,8 = 7; 2,3 = 8; 1'', 2'' = 5'',6'' = 7.



Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob den isolierten Verbindungen chemotaxonomische Bedeutungen zukommen.

#### EXPERIMENTELLES

IR:  $\text{CCl}_4$ ; MS: 70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile (Herbar Nr. 77/42) 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). Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und  $^1\text{H}$  NMR-spektren mit denen authentischer Substanzen. 20 g Wurzeln ergaben 0.1 mg Pentainen sowie 20 mg **1** und **2** (ca 3:1) (Ether-Petrol, 1:1), während 5 g oberirdische Teile 1 mg Squalen, 100 mg **1** und **2** (ca 7:1), 15 mg **3** (Ether-Petrol, 1:3) und 5 mg **4** und **5** (ca 2:1) (Ether-Petrol, 3:1) lieferten.

3-Neryl-1-benzoyl-phloroglucin **2**. Nicht von **1** getrenntes, farbloses Öl, MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  366, 183 (55%) ( $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4$ )  $-\text{C}_5\text{H}_{15}$  243 (100);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$  105 (72). IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3500-

2600 (OH), 1630 (CO).

2-Methyl-2-[4,4-dimethylpent-3-en-yl]-5,7-dihydroxy-6-benzoyl chroman (**3**). Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3520 (OH), 1635, 1580 (PhCO). MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  366, 183 (5%) ( $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4$ );  $-\text{Me}$  351(5)  $-\text{C}_9\text{H}_{15}$  243 (42); 351- $\text{C}_5\text{H}_{10}$  281 (100) (McLafferty);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$  105 (27).

$$[\alpha]_{24}^{\text{D}} = \frac{(589) \quad (578) \quad (546 \text{ nm})}{+21.8 \quad +23.3 \quad +27.9} \quad (c = 1, 31, \text{CHCl}_3).$$

4,2',4',5',6'-Pentahydroxy-3'-geranyl-bzw. neryl-7,8-dihydrochalkon (**4** und **5**). Nicht getrenntes, farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3500-2600 (OH), 1630 (PhCO). MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  426, 204 (13%) ( $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_6$ )  $-\text{Me}$  411 (4);  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+$  107 (100). 5 mg **4** und **5** in 1 ml  $\text{CHCl}_3$  erwärmt man unter Zusatz von 10 mg 4-Pyrrolidinopyridin [**5**] und 0.1 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  3 hr zum Sieden nach DC (Ether-Petrol, 1:1) erhielt man 2 mg des Acetats, farbloses Öl, MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  -;  $-\text{OAc}$ ,  $-2 \times$  Keten 493, 223 (25%) ( $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{O}_7$ ); 493 -Keten 451 (15);  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+$  107 (100).

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal, für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials.

#### LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Abraham, W. R. (1979) *Phytochemistry* **18**, 889 (dort weitere Lit.).
2. Bohlmann, F. und Suwita, A. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1929.
3. Bohlmann, F. und Suwita, A. (1979) *Phytochemistry* **18**, 2046.
4. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 641.
5. Höfle, G. und Steglich, W. (1972) *Synthesis* 619.