

WEITERE ABROTANIFOLON-DERIVATE AUS KLEINIA TOMENTOSA*

FERDINAND BOHLMANN und HUBERT SUDING

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany

(Eingegangen am 10 Juli 1979)

Key Word Index—*Kleinia tomentosa*; Compositae; new sesquiterpenes; abrotanifolone derivatives.

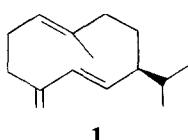
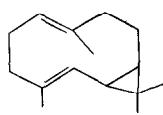
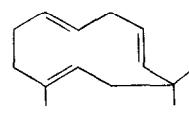
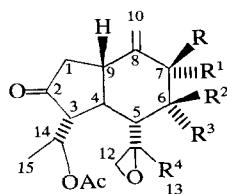
Aus der Gattung *Kleinia*, die zum grossen Komplex der Gattung *Senecio* gehört [1], haben wir bisher nur einen Vertreter näher untersucht [2]. Wahrscheinlich sind jedoch die sukkulenten *Senecio*-Arten sehr nahe verwandt mit denen der Gattung *Kleinia* [1]. Hier sind bereits mehrere Vertreter näher untersucht worden [3]. Charakteristisch für diese Gruppe ist das Fehlen der sonst weitverbreiteten Furanoeremophilane und das Vorherrschen von Triterpenen und einfachen Sesquiterpenen [3]. Wir haben jetzt *K. tomentosa* Harv. (= *Senecio haworthii* (Sw.) DC.) näher untersucht.

Sowohl die Wurzeln als auch die oberirdischen Teile enthalten die Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe **1-3** sowie ein komplexes Gemisch mehrerer Sesquiterpen-Derivate, bei denen es sich ganz offensichtlich um Verbindungen handelt, die sich von Oplopanon bzw. Abrotanifolon ableiten. Nach mehrfacher DC lassen sich schliesslich drei Verbindungen weitgehend rein isolieren. Der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren mit denen des Abrotanifolons (**7**) und seiner Derivate [4-8] zeigt (s. Tabelle 1), daß die meisten Signale analog sind, aber eine Methylgruppe durch eine Carbomethoxygruppe ersetzt ist. Massenspektroskopisch lassen sich für zwei Verbindungen die Summenformel C₂₉H₄₀O₁₀ ermitteln, während die dritte Substanz eine CH₂-Gruppe mehr enthält. Die Massenspektren zeigen weiterhin, daß in Analogie zu den bisherigen

*252. Mitt in der Serie: "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 251. Mitt. Bohlmann, F., Zdroj, C., Bohlmann, R., King, R. M. und Robinson, H. (1980) *Phytochemistry* **19**, 579.

Verbindungen offenbar an C-7 stets ein gesättigter Esterrest steht, da bei allen drei Verbindungen das gleiche Allyl-Kation zu beobachten ist (*m/e* 447). Daraus folgt, daß an C-7 einmal an Stelle eines C₅-ein C₆-Esterrest steht. Die ¹H-NMR-Daten zeigen weiterhin, daß als Esterreste 2-Methylbutyryloxy-, 3-Methylvaleryloxy- und 4-Methylsenecioyoxy-vorliegen. Die Tieffeldverschiebung der Signale der Epoxid-Protonen zeigt, daß die Methylgruppe an C-11 als Carbomethoxy-Gruppe vorliegt. Alle Daten sind somit am besten vereinbar mit den Konstitutionen **4-6**. Bei **4** ist die Kopplung J_{6,7} praktisch identisch mit der bei **7** beobachteten. Da jedoch mehrere Signallagen deutlich verändert sind, müssen offenbar die Esterreste an C-6 und C-7 beide α-ständig angeordnet sein. Bei den beiden anderen Estern liegt offensichtlich wiederum eine veränderte Stereochemie vor. Am wahrscheinlichsten ist, daß jetzt die Reste jeweils an C-7 β-ständig angeordnet sind. Modell-Betrachtungen zeigen, daß die zu beobachtenden Änderungen der entsprechenden Signallagen mit diesen Ausnahmen gut vereinbar sind. **5** unterscheidet sich von **6** nur durch den Esterrest an C-7, entsprechend sind hier die ¹H-NMR-Signale bis auf die des Esterrestes auch in den Lagen weitgehend identisch.

Die erneute Isolierung derartiger Sesquiterpene zeigt, daß dieser Typ doch relativ weitverbreitet in der Tribus Senecioneae sein dürfte. Bisher haben wir derartige Verbindungen aus *Senecio*-Arten [4-6], einer *Euryops*-Art [7] und einer *Notonia*-Art [8] isoliert.

**1****2****3**

R	4	5	6	7
R ¹	H	OMe val*	OMe bu	OMe bu
R ²	H	H	H	OMe sen
R ³	OMe sen*	OMe sen	OMe sen	H
R ⁴	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	Me

* OMe bu = OCOCH(Me)Et, OMe sen = OCOCH = C(Me)Et, OMe val = OCOCH₂CH(Me)Et.

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

	4		5		6	
	CDCl_3	C_6D_6	CDCl_3	C_6D_6	CDCl_3	C_6D_6
3-H	<i>dd</i> 2,68					
6-H	<i>dd</i> 5,56	<i>dd</i> 5,71	<i>m</i> 5,40	<i>m</i> 5,77	<i>m</i> 5,37	<i>m</i> 5,75
7-H	<i>d</i> 5,49	<i>d</i> 5,59	<i>d</i> 5,75	<i>d</i> 6,12	<i>d</i> 5,79	<i>d</i> 6,15
10-H	<i>s(br)</i> 5,24	<i>s(br)</i> 5,27	<i>s(br)</i> 5,30	<i>s(br)</i> 4,94	<i>s(br)</i> 5,30	<i>s(br)</i> 4,94
10'-H	<i>d</i> 4,83	<i>d</i> 4,98	<i>s(br)</i> 4,94	<i>s(br)</i> 4,44	<i>s(br)</i> 4,94	<i>s(br)</i> 4,46
12-H	<i>d</i> 3,28	<i>d</i> 3,32	<i>d</i> 3,16	<i>d</i> 3,22	<i>d</i> 3,16	<i>d</i> 3,21
12'-H	<i>d</i> 3,18	<i>d</i> 3,00	<i>d</i> 3,06	<i>d</i> 2,95	<i>d</i> 3,06	<i>d</i> 2,95
14-H	<i>m</i> 5,00	<i>m</i> 5,14	<i>m</i> 4,94	<i>m</i> 5,01	<i>m</i> 4,94	<i>m</i> 5,00
15-H	<i>d</i> 1,24	<i>d</i> 1,40	<i>d</i> 1,23	<i>d</i> 1,24	<i>d</i> 1,23	<i>d</i> 1,24
OMe	<i>s</i> 3,76	<i>s</i> 3,20	<i>s</i> 3,73	<i>s</i> 3,36	<i>s</i> 3,72	<i>s</i> 3,32
OAc	<i>s</i> 2,08	<i>s</i> 1,79	<i>s</i> 2,09	<i>s</i> 1,80	<i>s</i> 2,09	<i>s</i> 1,79

J (Hz): 3, 4 = 11; 3, 14 = 3,5; 5, 6 = 2; 6, 7 = 3,5; 7, 10 = 1; 12, 12' = 4,5 (bei **5** und **6** = 5); 14, 15 = 7; OMebu: *tq* 2,41, *ddq* 1,69, *ddq* 1,47, *t* 0,90, *d* 1,16 ($J_{2',3'}=J_{3',4'}=J_{2',5'}=7$; $J_{3',3''}=12$); OMeval: *t* 0,86, *d* 0,92 ($J=7$); OMesen: *q(br)* 5,59 (bei **4**) (bei **5/6**: 5,65) ($J=1$); *q(br)* 2,16 ($J=7$); *t* 1,08 ($J=7$); *d* 2,14 ($J=1$).

EXPERIMENTELLES

IR: CCl_4 ; optische Rotation: CHCl_3 . Die lufttrocken zerleinerten Pflanzenteile (Botanischer Garten München) 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), wobei für die Trennung von **4–6** Ether- C_6H_6 - CH_2Cl_2 (1:12:12) benutzt wurde. Man erhielt schliesslich aus 15 g Wurzeln 15 mg **1**, 5 mg **2**, 5 mg **3**, 5 mg **4**, 5 mg **5** und 8 mg **6**, während 100 g oberirdische Teile 5 mg **1**, 2 mg **2**, 2 mg **3** und 25 mg eines Gemisches von **4–6** lieferten.

6 α -[4-Methylsenecioyloxy]-7 β -[2-methylbutyryloxy]-6,7-desacyloxy-abrotanifolon-13-säuremethylester (**4**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1745, 1250 (OAc), 1740 (CO_2R , CO), 1730, 1655 ($\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$), 875 ($\text{C}=\text{CH}_2$). MS: M^+ *m/e* 548,262 (0,1%) ($\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_{10}$); $-\text{HOAc}$ 488 (1); $-\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2$ 447 (3); $-\text{C}_5\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ 434 (1); 488 $-\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ 386 (2); 386 $-\text{C}_5\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ 272 (47); 272 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CO}_2\text{Me}$ 171 (15); $\text{C}_5\text{H}_9\text{CO}^+$ (100) $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 85 (17); 85 $-\text{CO}$ 57 (35).

$$[\alpha]_{D}^{20} = \frac{589}{-72,5} \quad \frac{578}{-78,3} \quad \frac{546}{-96,0} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-250,5} \quad (c = 0,4).$$

6 α -[4-Methylsenecioyloxy]-7 β -[3-methylvaleryloxy]-6,7-desacyloxy-abrotanifolon-13-säuremethylester (**5**). Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl, IR cm^{-1} : 1740 (OAc, CO_2R , CO) 1730, 1655 ($\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$), 875 ($\text{C}=\text{CH}_2$). MS: M^+ *m/e* 562,278 (5%); $-\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2$ 447 (14); 386 (6); 272 (35); 171 (8), 97 (100), 85 (50), 57 (100).

6 α -[4-Methylsenecioyloxy]-7 β -[2-methylbutyryloxy]-6,7-desacyloxy-abrotanifolon-13-säuremethylester (**6**). Nicht völlig rein erhaltenes farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1745, 1250 (OAc), 1740 (CO_2R , CO), 1730, 1650 ($\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$), 865 ($\text{C}=\text{CH}_2$). MS: M^+ *m/e* 548,262 (0,3%) ($\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_{10}$); $-\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2$ 447 (3); 386 (2), 272 (47), 171 (15), 97 (100), 85 (100).

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. Merxmüller, Bot. Garten München, für das Pflanzenmaterial.

LITERATUR

- Jeffrey, C., Halliday, P., Wilmot-Dear, M. und Jones, S. W. (1977) *Kew. Bull.* **32**, 47.
- Bohlmann, F. und Knoll, K.-H. (1978) *Phytochemistry* **17**, 599.
- Bohlmann, F., Zdero, C., Berger, D., Suwita, A., Mahanta, P. K. und Jeffrey, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 79.
- Bohlmann, F. und Suwita, A. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 2014.
- Bohlmann, F., Knoll, K.-H., Zdero, C., Mahanta, P. K., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., Le Van, M., Abraham, W. R. und Natu, A. A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 965.
- Bohlmann, F. und Mahanta, P. K. (1979) *Phytochemistry* **18**, 679.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1135.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1063.