

## NEUE EUDESMAN-DERIVATE AUS PLUCHEA SUAVEOLENS\*

FERDINAND BOHLMANN†, JÜRGEN ZIESCHE†, ROBERT M. KING‡ und HAROLD ROBINSON‡

†Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin, Strasse des 17 Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany; ‡Smithsonian Institution, Washington, DC 20560, U.S.A.

(Eingegangen am 6 August 1979)

**Key Word Index**—*Pluchea suaveolens*; Compositae; new eudesmane derivatives; *epi*-cuauhtemone derivatives; sesquiterpenoids.

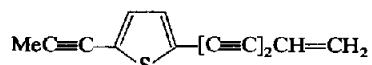
Die bisherigen Untersuchungen von *Pluchea*-Arten, (Fam. Compositae, Tribus Inulbae) haben eine weitgehende Einheitlichkeit hinsichtlich der Inhaltsstoffe ergeben [1, 2]. Neben charakteristischen Thiophenacetylenverbindungen sind es vor allem 3,4-disubstituierte Eudesmanketone, die für die Gattung typisch sind [1, 2]. Wir haben jetzt eine weitere Art, *P. suaveolens* (Vell.) O. Kuntze näher untersucht. Die Wurzeln enthalten neben 4 die Thiophenverbindungen 1–3, während die oberirdischen Teile neben 2 und nicht identifizierten Triterpenen vier Eudesman-Derivate liefern, bei denen es sich nach den spektroskopischen Daten um 5, 6, 10 und 11 handelt (s. Tabelle 1). Hauptinhaltsstoffe sind 5 und 6, die sich nur dadurch unterscheiden, dass bei 5 die OH-Gruppe an C-4 acetyliert ist. Entsprechend liefert die alkalische Verseifung bei beiden Verbindungen das Diol 7, das sich von Cuauhtemone (9) [1, 2] durch die Stereochemie an C-3 unterscheidet. Die äquatoriale Stellung der O-Funktion gibt sich klar durch die

beobachtete Kopplungskonstante für 3-H zu erkennen ( $J = 11.5, 4.5$ ). Die Oxydation von 7 mit Pyridinchlorochromat gibt wie Cuauhtemon (9) das Keton 8, so dass die Stereochemie bei 7 und 9 an allen übrigen Zentren die gleiche sein muss. Bei 10 und 11 entsprechen die  $^1\text{H}$  NMR-Daten weitgehend denen von 5 und 6 bzw. denen der 3-epimeren Ester aus *P. foetida* [1], so dass deren Konstitutionen ebenfalls gesichert sind. Die Konfiguration an C-3 entspricht der von 5–7. Die isolierten Inhaltsstoffe bestätigen erneut die Einheitlichkeit der Gattung *Pluchea*.

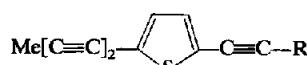
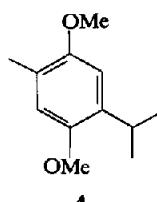
## EXPERIMENTELLES

IR:  $\text{CCl}_4$ ; MS: 70 eV, Direkteinlass; optische Rotation:  $\text{CHCl}_3$ . Die lufttrocken zerkleinerten, in Ecuador gesammelten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether-Petrol, 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel, GF 254). Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der Spektren mit denen von authentischem Material. 50 g Wurzeln ergaben 4 mg 1, 4 mg 2, 1 mg 3 und 10 mg 4, während 300 g oberirdische Teile 3 mg 2, 20 mg nicht identifizierte Triterpene, 65 mg 5 (Ether-Petrol, 1:1), 75 mg

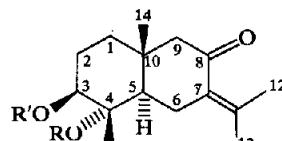
\*258. Mitt. in der Serie: "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 257. Mitt.: Bohlmann, F., Jakupovic, J., King, R. M. und Robinson, H. (1980) *Phytochemistry* **19**, 863.



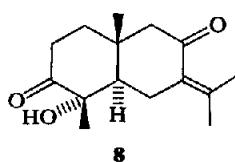
1

2  $\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$ 3  $\text{R} = \text{CH}(\text{OAc})\text{CH}_2\text{OH}$ 

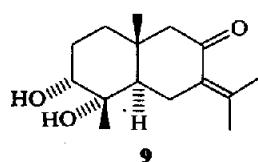
4



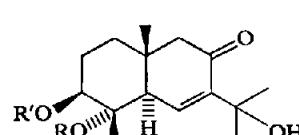
5      6      7  
R   Ac   H   H  
R'   Ang   Ang   H



8



9



10      11  
R   Ac   H  
R'   Ang   Ang

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **5–8**, **10** und **11** (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard)

	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
1 $\alpha$ -H				ddd 1,44	ddd 1,65	
1 $\beta$ -H					ddd 1,91	
2-H				m 2,30	ddd 2,80	
2'-H				m 1,74	ddd 2,47	
3 $\alpha$ -H	dd 5,95	dd 4,81	dd 3,53	—	dd 6,04	dd 4,87
5 $\alpha$ -H				dd 2,00	d 4,05	d 2,63
6 $\alpha$ -H	dd 3,19	dd 3,06	dd 2,97	dd(br) 2,97	d 7,10	d 7,25
6 $\beta$ -H				dd 2,42		
9 $\alpha$ -H	d 2,23	d 2,19	d 2,17	d(br) 2,17	d 2,29	s 2,31
9 $\beta$ -H	d 2,28	d 2,25	d 2,24	d 2,30	d 2,36	
12-H	d 2,01	d 2,02	d 2,03	d 2,06	s 1,46	s 1,50
13-H	s(br) 1,80	d 1,84	d 1,84	d 1,87	d 1,51	d 1,51
13-H	s 0,99	s 0,98	s 0,95	s 1,19	s 1,00	s 0,99
15-H	s 1,41	s 1,25	s 1,20	s 1,36	s 1,40	s 1,26
OAc	s 1,97	—	—	—	s 2,01	—
	qq 6,08	qq 6,12	—	—	qq 6,09	qq 6,15
OAng	dq 1,99	dq 2,01	—	—	dq 2,00	dq 2,02
	dq 1,92	dq 2,92	—	—	dq 1,92	dq 1,93

*J* (Hz): bei **5–7**: 1, 1' = 14; 1, 2 = 14; 1, 2' = 3,5; 2 $\alpha$ , 3 $\alpha$  = 4,5; 2 $\beta$ , 3 $\alpha$  = 11,5; 5, 6 $\alpha$  = 4; 6 $\alpha$  = 13; 6 $\beta$  = 13; 6 $\beta$ , 12 = 2; 9, 9' = 15; bei **8**: 1, 1 = 1, 2 = 14; 1, 2' = 3,5; 1', 2 = 5; 1', 2 = 2,5; 2, 2' = 14; 5, 6 $\alpha$  = 4; 5, 6 $\beta$  = 12,5; 6 $\alpha$ , 6 $\beta$  = 16; 6 $\alpha$ , 13 = 1; 6 $\beta$ , 12 = 2; 9, 9' = 15; bei **10/11**: 2 $\alpha$ , 3 $\alpha$  = 5; 2 $\beta$ , 3 $\alpha$  = 11; 6, 12 = 2; OAng: 3', 4' = 7; 3', 5' = 4', 5' = 1,5.

**6** (Ether), 9 mg **10** (Ether-Petrol, 1:1) und 1 mg **11** ( $\text{C}_6\text{H}_6$ – $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –EtO, 1:1:2) lieferten.

3-O-Angeloyl-3-epi-cuauhitemon-4-O-acetat (**5**). Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 1740, 1250 (OAc,  $\text{CO}_2\text{R}$ ); 1690 (C=CCO). MS: M<sup>+</sup> *m/e* –; –HOAc 316,204 (17%) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$ ); – $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  216 (32); 216 – $\text{Me}$  201 (28);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100); 83 –CO 55 (38).

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{+45,1 \quad +47,4 \quad +55,2 \quad +117,9} (c = 6,5).$$

20 mg **5** in 2 ml MeOH erwärmte man 15 min mit 0,5 ml 2 N KOH auf 70°. Man erhielt 10 mg **7**, farblose Kristalle aus Ether-Petrol, Schmp. 68–69°; IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3465 (breit), 1690 (C=CCO). MS: M<sup>+</sup> *m/e* 252 (100%); – $\text{H}_2\text{O}$  234 (15); 234 – $\text{Me}$  219 (12); 219 – $\text{H}_2\text{O}$  291 (21). 10 mg **7** in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  rührte man 2 hr mit 20 mg Pyridinchlorochromat. Nach DC (Ether-Petrol 1:1) erhielt man 6 mg **8**, farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3490 (OH, brückengebunden), 1720 (CO), 1685 (C=CCO); MS: M<sup>+</sup> *m/e* 250 (100%); –Me 235 (3); – $\text{H}_2\text{O}$  232 (8); 232 –Me 217 (10). **8** ist identisch mit dem Oxydationsprodukt von **9** ( $^1\text{H}$ -NMR, IR und MS).

3-O-Angeloyl-3-epi-cuauhitemon (**6**). Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3480 (OH), 1720 (C=CCO<sub>2</sub>R), 1690 (C=CCO). MS: M<sup>+</sup> *m/e* 334,214 (49%) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$ ); – $\text{H}_2\text{O}$  316 (15); 316 – $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  216 (21); 216 – $\text{Me}$  201 (13);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{+41,9 \quad +44,0 \quad +51,2 \quad +111,5} (c = 7,3).$$

10 mg **6** wurden wie oben verarbeitet. Man erhielt 6 mg **7**.

4 $\alpha$ -Acetoxy-3 $\beta$ -angeloyloxy-11-hydroxy-6,7-dehydroeudesman-8-on (**10**). Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3540 (OH), 1735, 1250 (OAc), 1725 (C=CCO<sub>2</sub>R), 1675 (C=CCO). MS: M<sup>+</sup> *m/e* –; –HOAc 332,199 (8%) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ ); – $\text{Me}$  317 (34); 332 – $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  232 (53); 232 – $\text{Me}$  217 (36);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

4 $\alpha$ , 11-Dihydroxy-3 $\beta$ -angeloyloxy-6,7-dehydroeudesman-8-on (**11**). Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3460 (OH), 1720 (C=CCO<sub>2</sub>R), 1690 (C=CCO). MS: M<sup>+</sup> *m/e* –; – $\text{Me}$  335,186 (61%) ( $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_5$ ); – $\text{H}_2\text{O}$  332 (8);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

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

#### LITERATUR

- Bohlmann, F. und Mahanta, P. K. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1189 (dort weitere Lit.).
- Nakanishi, K., Cruch, R., Miura, I., Dominguez, X., Zamudio, A. und Villarreal, R. (1974) *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 609.
- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.