

ZWEI NEUE SESQUITERPEN-LACTONE
 AUS LIDBECKIA PECTINATA BERG. UND PENTZIA ELEGANS DC. (1)

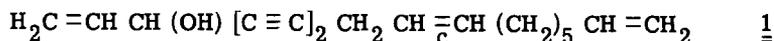
F. Bohlmann und C. Zdero

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Germany

(Received in Germany 6 January 1972; received in UK for publication 13 January 1972)

Die in Südafrika heimische *Lidbeckia pectinata* Berg. (Fam. Compositae, Tribus Anthemideae) wird botanisch in die Nähe von *Matricaria* gestellt. Es war daher interessant, ob die Inhaltsstoffe verwandtschaftliche Beziehungen erkennen lassen.

Die oberirdischen Teile enthalten kleine Mengen Dehydrofalcariol (1) (2) sowie Spuren von Endiinen:

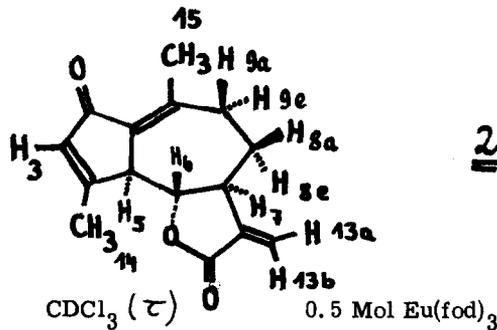


Als Hauptinhaltsstoff isoliert man jedoch ein Sesquiterpen-Lacton der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (massenspektroskopisch ermittelt). Die bei 131° schmelzenden Nadeln (Äther/Petroläther) mit einem UV-Maximum bei $255\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 17000$) zeigen im IR-Spektrum das Vorliegen eines Butenolids ($1780, 1635/\text{cm}$) sowie eines α, β -ungesättigten Ketons ($1695, 1625/\text{cm}$). Im Einklang mit dem UV-Spektrum zeigt das NMR-Spektrum die Anwesenheit des Systems $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{CH}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ [$d\ 7.70$ (3) ($J = 1$), $dq\ 3.90$ (1) ($J = 1 + 1$), $s\ 7.60$ (3)]. Weiterhin erkennt man die typischen Signale eines Methylenlactons [$d\ 4.53$ (1) ($J = 3.5$), $d\ 3.88$ (1) ($J = 3.5$)]. Alle übrigen Signale sind jedoch nicht klar interpretierbar. Auch die Messungen in anderen Lösungsmitteln führen zu keiner Klärung. Erst unter Verwendung von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als "shift"-Reagenz (3) können die Signale eindeutig zugeordnet werden. (s. Tab. 1). Offen bleibt lediglich die Frage, ob ein cis- oder trans-verknüpfter Lactonring vorliegt. Die Lage des Signals von H_6 sowie die beobachtete Drehung $[\alpha]_{22}^\lambda = \frac{589\ 578\ 546\ 436\ \text{m}\mu}{+77\ +81\ +92\ +155^\circ}$ ($c = 2.5, \text{CHCl}_3$) deuten jedoch auf eine trans-Verknüpfung hin. Die beobachteten "shifts" geben hier leider keine Entscheidung, da offenbar das Molekül von beiden Seiten des ungesät-

tigten Ketons komplexiert wird. Alle Daten sprechen für das Vorliegen des bisher nicht bekannten Lactons 2, das wir als Derivat des Leucodins (4) Dehydroleucodin nennen möchten.

Tabelle 1

NMR-Daten von



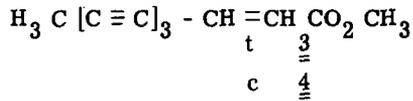
	CDCl_3 (τ)		$0.5 \text{ Mol Eu(fod)}_3$	Δ (in τ)
H_3	dq 3.90	s (br)	- 0.40	4.3
H_5		d (br)	3.85	2.67
H_6	m 6.40	dd	4.23	2.14
H_7	m 7.15	dddd	5.73	1.32
H_{8a}	m 8.6	dddd	7.12	1.48
H_{8c}		dddd	6.67	1.23
H_{9a}	m 7.8	ddd	5.40	2.3
H_{9c}		ddd	6.06	1.64
H_{13a}	d 4.53	d	3.87	0.66
H_{13b}	d 3.88	d	3.05	0.83
H_{14}	d 7.70	s	6.44	1.26
H_{15}	s 7.60	s	3.0	4.6

$$J_{3,5} = J_{3,14} = 1; J_{5,6} = J_{6,7} = 10; J_{7,8a} = 10; J_{7,8c} = 3; J_{8a,8c} = 13;$$

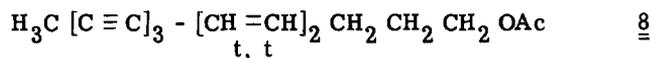
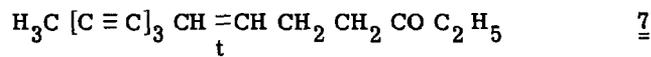
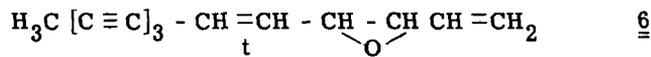
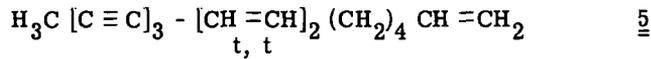
$$J_{8c,9c} = 5; J_{8a,9c} = 2; J_{8a,9a} = 12; J_{8c,9a} = 3; J_{9a,9c} = 13; J_{7,13a} =$$

$$J_{7,13b} = 3.5.$$

Die Wurzeln von *Lidbeckia pectinata* Berg. enthalten neben 1 auch 3 und 4:



Aus den Wurzeln der ebenfalls in Südafrika heimischen *Pentzia elegans* DC und *M. suffruticosa* (L.) Druce haben wir die bereits bekannten Acetylenverbindungen 5 - 8 (5) isoliert:

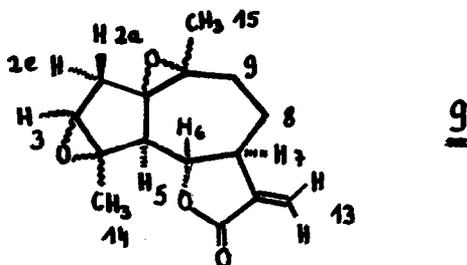


Diese Inhaltsstoffe lassen vermuten, dass beide Arten besser in die Gattung *Pentzia* einzuordnen sind. Neben 5 und 6 enthalten die oberirdischen Teile von *Pentzia elegans* DC ein weiteres Sesquiterpen-Lacton mit der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (massenspektroskopisch ermittelt). Die bei 168° schmelzenden Kristalle (Äther/Petroläther)

$$[\alpha]_{22}^\lambda = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 365 \text{ m}\mu}{+76 \quad +80 \quad +89 \quad +149 \quad +224^\circ} \quad (c = 0.46/\text{CHCl}_3)$$

zeigen im IR-Spektrum das Vorliegen eines Fünfringlactons (1780/cm), während das NMR-Spektrum die typischen Signale eines Methylenlactons erkennen lässt [d 4.55 und d 3.79 (J = 3)]. Der Guajanolid-Typ gibt sich durch ein Doppeldublett bei 6.06 (J = 11 + 9) und ein Dublett bei 7.53 (J = 11) zu erkennen. Weiterhin beobachtet man zwei Singulets, die quartären Methylgruppen zugeordnet werden müssen. Erst nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ lassen sich die anderen Signale zuordnen, wie die Zusammenstellung in Tab. 2 erkennen lässt, wobei offenbar bevorzugt der 3,4-Epoxid-Sauerstoff komplexiert wird. Demnach muss dem neuen Lacton die Struktur 9 zukommen. Wir möchten es mit Iso-epoxy-estafiatin benennen. Die Stereochemie der Epoxy-Gruppen liess sich aus Substanzmangel nicht sicherstellen.

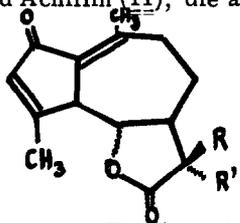
Tabelle 2

NMR-Daten von 9.
 $\text{CDCl}_3 (\tau)$ + 0.2 Mol $\text{Eu}(\text{fod})_3$ $\Delta (in \tau)$

	$\text{CDCl}_3 (\tau)$	+ 0.2 Mol $\text{Eu}(\text{fod})_3$	$\Delta (in \tau)$
H _{2a}	dd 8.13	dd 4.33	3.8
H _{2e}	d 7.66	d 3.45	4.21
H ₃	d 6.54	d - 2.79	9.33
H ₅	d 7.47	d - 0.03	7.50
H ₆	dd 5.99	dd 0.85	5.14
H ₇	m 7.9	dddd 4.62	3.28
H ₈₊₉	m 8 - 8.8	m 6.45	2
H _{13a}	d 4.55	d 3.14	1.41
H _{13b}	d 3.79	d 1.02	2.77
H ₁₄	s 8.30	s 1.96	6.34
H ₁₅	s 8.68	s 7.47	1.21

$$J_{2a, 2e} = 16; J_{2a, 3} = 3.3; J_{5, 6} = 11; J_{6, 7} = 9; J_{7, 13a} = J_{7, 13b} = 3.$$

Die oberirdischen Teile von *Matricaria suffruticosa* (L.) Druce enthalten Desacetytomatricarin (10) und Achillin (11), die auch in *Artemisia*-Arten vorkommen.



$$\underline{10} : R = H; R' = \text{CH}_3$$

$$\underline{11} : R = \text{CH}_3; R' = H$$

Da auch Verbindungen vom Typ 1 sowie 3 - 8 in *Artemisia*-Arten vorkommen, ist die Gattung *Lidbeckia* offenbar eher mit den Gattungen *Artemisia* und *Pentzia* verwandt als mit den eigentlichen europäischen *Matricaria*- bzw. *Tripleurospermum*-Arten.

- 1) Terpendervative aus höheren Pflanzen, XIII. Mittel.; XII. Mittel.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 104, 1957 (1971)
- 2) F. Bohlmann, U. Niedballa und K. M. Rode, Chem. Ber. 99, 3552 (1966)
- 3) C. S. Springer, D. W. Meek und R. E. Sievers, Inorg. Chem. 6, 1105 (1967)
- 4) E. H. White, S. Euguchi und J. N. Marx, Tetrahedron 1969, 2099
- 5) F. Bohlmann, Fortschr. d. Chem. Org. Naturst. XXV, 1 (1967).