

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

106. Jahrg. Nr. 2

S. 379–726

Über ein neues Isoeugenol-Derivat aus *Lepidophorum grisleyi* Samp.

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12,
Straße des 17. Juni 135 (Chemiegebäude)

Eingegangen am 4. September 1972

Die oberirdischen Teile von *Lepidophorum grisleyi* enthalten neben dem Diin **1** ein Keton, das biogenetisch wahrscheinlich aus Isoeugenol gebildet wird. Die Struktur **3** wird durch Synthese gesichert.

On a New Isoeugenol Derivative from *Lepidophorum grisleyi* Samp.

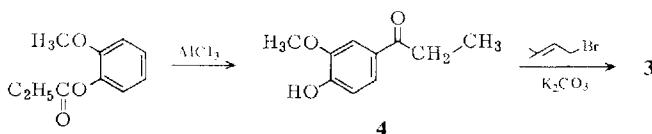
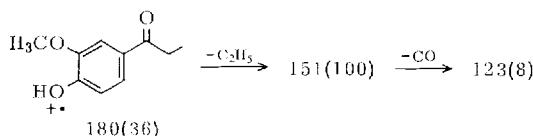
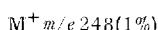
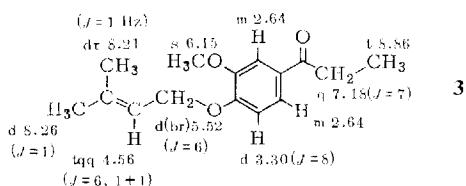
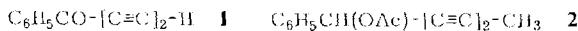
The aerial parts of *Lepidophorum grisleyi* contain besides the diyne **1** a ketone which is biogenetically probably formed from isoeugenol. The structure **3** has been established by synthesis.

Lepidophorum grisleyi Samp. ist die einzige Art dieser Gattung. Früher zur Gattung *Anthemis* gezählt, wird sie neuerdings von ihr abgetrennt¹⁾. Die Acetylenverbindungen dieser Art sprechen für eine nahe Verwandtschaft mit der Gattung *Chrysanthemum*. Man isoliert aus dem Wurzelextrakt das Keton **1**²⁾ und das Acetat **2**²⁾, die auch in der Gattung *Chrysanthemum* vorkommen, während die oberirdischen Teile neben **1** und dem Umbelliferon-methyläther das Keton **3** enthalten, dessen Struktur sich aus den spektroskopischen Daten ergibt.

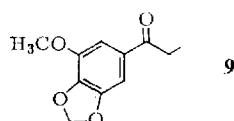
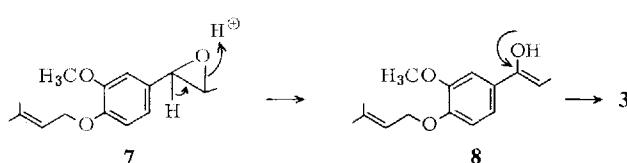
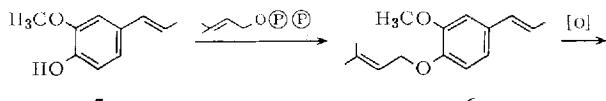
Die Stellung der Ätherreste folgt einerseits aus den NMR-Daten und andererseits aus der sauren Hydrolyse von **3** zum *p*-Hydroxypropiophenon-Derivat **4**, dessen para-ständige OH-Gruppe sich durch die Verschiebung des UV-Maximums beim Übergang in das Anion klar zu erkennen gibt. Durch Synthese, ausgehend von Guajakol, wird die Struktur von **4** und **3** gesichert.

¹⁾ G. Harling, Acta Horti Berg. **15**, 135 (1950); **16**, 1 (1951); H. Uitz, Dissertation, Univ. Graz 1970.

²⁾ F. Bohlmann und K. M. Kleine, Chem. Ber. **95**, 39 (1962).



3, das wir Lepidophoron nennen möchten, dürfte biogenetisch aus Isoeugenol (**5**) nach folgendem Schema gebildet werden:



Epoxide vom Typ 7 kommen in Compositen relativ häufig vor, während Propiophenone vom Typ 3 bisher kaum bekannt sind. Lediglich 9 ist aus Umbelliferen isoliert worden. Es wird zweifellos analog wie 3 aus Isomyristicin gebildet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 im Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) und die Massenspektren im Varian MAT CH 7 aufgenommen.

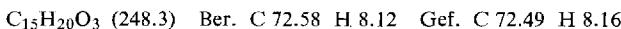
*Isolierung der Inhaltsstoffe von Lepidophorum grisleyi Samp.*³⁾: Der Extrakt (Äther/Petroläther 1 : 2) von 50 g frisch zerkleinerten Wurzeln ergab nach Chromatographie (Al_2O_3 , Äther/Petroläther 1 : 10) 4 mg 1²⁾ und 30 mg 2²⁾.

Der Extrakt aus 200 g oberirdischen Teilen (Äther/Petroläther 1 : 2) ergab nach Chromatographie (Al_2O_3) 3 mg 1, mit Äther/Petroläther (1 : 3) 20 mg 3 und mit Äther 70 mg Umbelliferon-methyläther.

Lepidophoron (3): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 55°. — UV: $\lambda_{\max} = 298, 269, 226 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9800, 15900, 22700$) (in Äther). — IR: 3090, 2940, 2860, 1685, 1600, 1595, 1517, 1467, 1420, 1375, 1350, 1270, 1210, 1172, 1150, 1140, 1085, 1045, 1002, 890, 860, 845 cm^{-1} .

10 mg 3 in 5 ml Eisessig erwärme man mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 90 min zum Sieden. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (Äther/Petroläther 1 : 1). Man erhielt 6 mg 4, farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 61° (Lit.⁴⁾: 61—62°. — UV: $\lambda_{\max} = 297, 270, 223 \text{ nm}$ (in CH_3OH); + OR^o: 338, 241 nm. — IR: OH 3550; PhCO 1685, 1605 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ m/e 180$ (25%); — C_2H_5 151 (100); 151 — CH_3 136 (4); 151 — CO 123 (21); 123 — CH_3 108 (18).

Synthese von 3: 1.8 g 4⁴⁾ in 4 ml DMF erwärme man mit 1.5 g K_2CO_3 und 0.05 g KJ auf 75° und versetzte mit 1.5 g 3,3-Dimethylallylbromid. Nach 90 min Rühren gab man Wasser zu, nahm in Äther auf und wusch mit 1 N KOH. Der Eindampfrückstand kristallisierte aus Äther/Petroläther, Schmp. 55°, Ausb. 77% 3. Misch-Schmp. mit dem Naturstoff ergab keine Depression. Die UV-, IR- und NMR-Spektren stimmen mit denen des Naturstoffs überein.



³⁾ Für das Pflanzenmaterial aus Portugal danken wir Herrn Dr. H. Greger, Botanisches Institut der Universität Wien.

⁴⁾ C. E. Coulthard, J. Marshall und F. L. Pyman, J. chem. Soc. [London] 1930, 280.