

## Neue Hydroxyacetophenon-Derivate aus *Espeletia schultzii* Wedd.

Ferdinand Bohlmann\* und Nagabhushan Rao

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

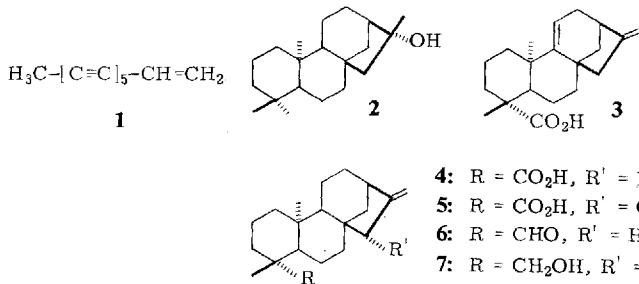
Eingegangen am 19. Juni 1973

Eine erneute Untersuchung von *Espeletia schultzii* Wedd. zeigt, daß hier neben bereits bekannten Diterpenen das weitverbreitete Pentainen **1** und zwei neue Hydroxyacetophenon-Derivate (**8** und **9**) vorkommen. Die Struktur von **8** wird durch Synthese gesichert.

### New Hydroxyacetophenone Derivatives from *Espeletia Schultzii* Wedd.

A new investigation of *Espeletia schultzii* Wedd. shows that here besides already known diterpenes the widespread pentayne **1** and two new hydroxyacetophenone derivatives (**8** and **9**) are present. The structure of **8** is established by synthesis.

Die südamerikanische Gattung *Espeletia* (Fam. *Compositae*, Tribus *Heliantheae*) ist bisher noch nicht auf Acetylene untersucht worden. Wir haben daher *Espeletia schultzii* Wedd. eingehender untersucht. Der Wurzelextrakt ergibt neben dem für die Tribus charakteristischen Pentainen **1** die Diterpene **2–7**, von denen **2–5** schon früher aus dieser Pflanze<sup>1)</sup> und **6**<sup>2)</sup> aus einer anderen *Espeletia*-Art isoliert worden ist. **6** und **7** kommen auch in einer *Anona*-Art vor<sup>3)</sup>.



Bei der chromatographischen Auftrennung der **7** enthaltenden Fraktion isoliert man ferner zwei Ketone, bei denen es sich nach den spektroskopischen Daten offen-

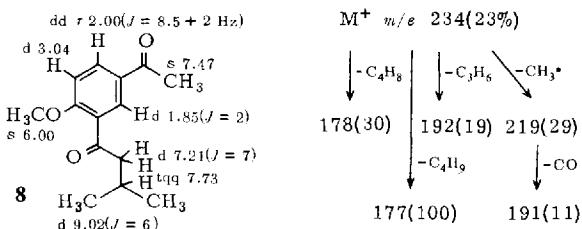
<sup>1)</sup> C. H. Brieskorn und E. Pöhlmann, Chem. Ber. **102**, 2621 (1969).

<sup>2)</sup> F. Piozzi, S. Passannanti und M. P. Paternostro, Phytochem. **1971**, 1164.

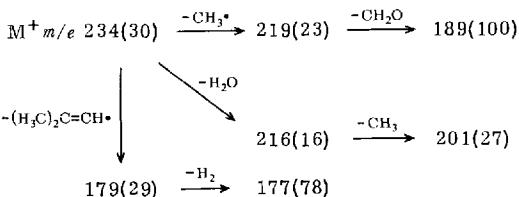
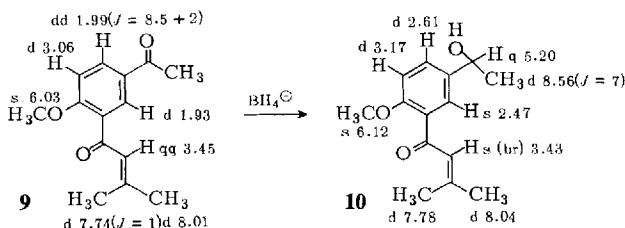
<sup>3)</sup> F. Bohlmann und N. Rao, Chem. Ber. **106**, 841 (1973).

sichtlich um *p*-Hydroxyacetophenon-Derivate handelt, die eine Isopren-Seitenkette besitzen, ein Strukturtyp, der bei Compositen relativ verbreitet zu sein scheint<sup>4)</sup>.

Bei dem etwas weniger polaren Keton handelt es sich um das Diketon **8**, wie man aus den NMR-Daten und dem Massenspektrum entnehmen kann. Die biogenetisch weniger wahrscheinliche Struktur mit vertauschten Carbonyl-Seitenketten wird durch Synthese (s. u.) ausgeschlossen.



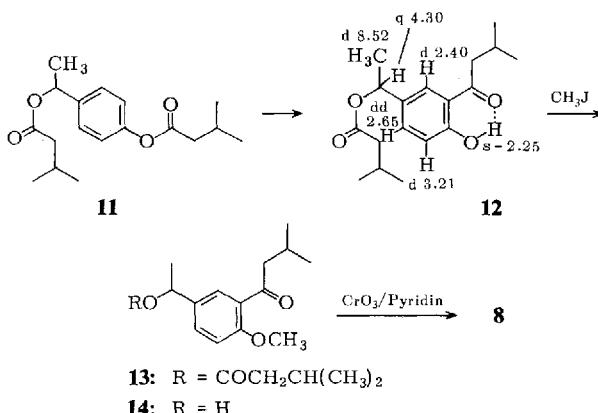
Das zweite Keton mit der Summenformel  $C_{14}H_{16}O_3$  ist die entsprechende Dehydroverbindung, dessen NMR-Daten zusammen mit denen des Reduktionsproduktes nur mit den Strukturen **9** und **10** in Einklang zu bringen sind:



Wir möchten **8** Espeleton nennen und entsprechend **9** Dehydroespeleton.

Da die Struktur von **8** hinsichtlich der relativen Stellung der beiden Carbonylgruppen nur aufgrund von biogenetischen Überlegungen festgelegt wurde, haben wir **8** synthetisch dargestellt. Eine direkte Acylierung von *p*-Hydroxyacetophenon oder des entsprechenden Methyläthers war nicht möglich. Auch die Photo-Fries-Umlagerung von (*p*-Isovaleryloxy)acetophenon gelang nicht. Wir haben daher zunächst den Diester **11** dargestellt und diesen durch Photoisomerisierung in **12** übergeführt. Nach Überführung in **13**, Verseifung zu **14** erhält man mit Chromsäure/Pyridin das Keton **8**, das in allen Eigenschaften mit dem Naturstoff übereinstimmt.

<sup>4)</sup> F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. **105**, 2534 (1972), dort weitere Literatur.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. W. Steglich für die Beschaffung des Pflanzenmaterials.

## Experimenteller Teil

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte) und die Massenspektren im Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß) aufgenommen.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Espeletia schultzii Wedd.:* 250 g zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (= Ä/PÄ) 1:2 und trennte den erhaltenen Extrakt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. II, schwach sauer). Mit PÄ eluierte man ca. 1 mg **1** sowie 1.5 g eines komplexen Gemisches von Monoterpopen und mit PÄ/Ä 10:1 100 mg **6**. Die mit PÄ/Ä 3:1 bis 1:1 erhaltene Fraktion ergab nach Auf trennung durch DC (Ä/PÄ 1:3) 8 mg **2**, 120 mg **7**, 20 mg **8** und 8 mg **9**. Mit Ä/5%  $\text{CH}_3\text{OH}$  erhielt man schließlich ein Säuregemisch, das nach Veresterung mit Diazomethan als Methylester aufgetrennt wurde. Nach Chromatographie erhielt man 2 g eines Gemisches von **3** und **4** sowie 100 mg **5**.

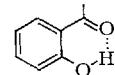
*Espeleton (8):* Farbloses Öl. — UV:  $\lambda_{\text{max}} = 300, 262, 237 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 1800, 11400, 18700$ ). — IR: CO 1685; Aromat 1600, 1575, 1498, 1465, 1405, 1300, 1180, 1025  $\text{cm}^{-1}$ . — MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 234.126 (ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$  234.126).

*Dehydroespeleton (9):* Farbloses Öl. — UV:  $\lambda_{\text{max}} = 257 \text{ nm}$ . — IR: CO 1685, 1675  $\text{cm}^{-1}$ . — MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 232.109 (60%) (ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$  232.110); —  $\text{CH}_3$  217 (57); 217 —  $\text{CHO}$  188 (100).

*Reduktionsprodukt 10:* 8 mg **9** in 5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  versetzte man mit 20 mg  $\text{NaBH}_4$ . Nach 5 min zersetzte man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach DC (Ä/PÄ) 2:1 erhielt man in 80 proz. Ausb. **10**, farbloses Öl. — IR: OH 3630; CO 1675, 1625  $\text{cm}^{-1}$ . — MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 234.126 (ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$  234.126).

*Synthese von Espeleton (8):* 1.36 g *p*-Hydroxyacetophenon reduzierte man in absol. Äther mit Lithiumalanat und rührte das erhaltene Diol (1.2 g) in 2 ml absol. Pyridin und 5 ml Benzol 2 h mit 2 g Isovalerylchlorid. Nach Chromatographie (Ä/PÄ 1:3) erhielt man in praktisch quantitativer Ausb. **11**, farbloses Öl. — IR: PhOCOR 1760, 1610;  $\text{CO}_2\text{R}$  1740  $\text{cm}^{-1}$ .

1.8 g **11** in 400 ml PÄ (Sdp. 40–60°C) bestrahlte man unter N<sub>2</sub> 50 h mit einer Hg-Hochdruck-Lampe (Philips, HPK 125 W). Das Bestrahlungsprodukt lieferte nach Chromatographie mit Ä/PÄ 1:3 in 52 proz. Ausb. **12**, farbloses Öl. — IR: CO<sub>2</sub>R 1740; 3500–3000, 1650 cm<sup>-1</sup>.



0.9 g **12** rührte man in 20 ml Aceton 15 h mit 3 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 2 ml Methyljodid. Nach Chromatographie (Ä/PÄ 1:10) erhielt man in 80 proz. Ausb. **13**.

0.75 g **13** in 10 ml CH<sub>3</sub>OH erwärmte man 1 h mit 2 ml 2 N KOH auf 65°C. Nach Chromatographie (Ä/PÄ 1:1) erhielt man in 90 proz. Ausb. **14**, farbloses Öl. — IR: OH 3610, 3500; PhCOR 1680, 1610 cm<sup>-1</sup>. — NMR: d 9.10 (6) (J = 6); d 8.68 (3) (J = 6); d 7.27 (2) (J = 6); s 6.18 (3); q 5.35 (1) (J = 6); d 3.24 (1) (J = 9); dd 2.65 (1) (J = 9 + 1.5); d 2.58 (1) (J = 1.5).

50 mg **14** rührte man in 2 ml absol. Pyridin mit 100 mg CrO<sub>3</sub> 15 h bei 25°C. Nach DC (Ä/PÄ 1:3) erhielt man in 50 proz. Ausb. **8**, IR-, NMR- und UV-Spektren identisch mit denen des Naturstoffs.

**2,4-Dinitrophenylhydrazone:** Orangefarbene Kristalle, Schmp. 208.5°C.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (414.4) Ber. C 57.96 H 5.35 N 13.75 Gef. C 57.74 H 5.50 N 13.40

[231/73]