

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 60¹⁾

Über ein neues Diterpen aus *Melampodium perfoliatum* (Carv.)

A. Gray

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 22. September 1975

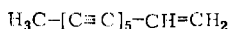
Die Wurzeln von *M. perfoliatum* enthalten neben bereits bekannten Verbindungen eine neue Diterpensäure (5), deren Konstitution nach Überführung in den Methylester durch spektroskopische Methoden geklärt wird.

Naturally Occurring Terpene Derivatives, 60¹⁾

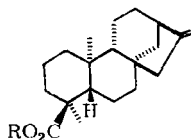
On a New Diterpene from *Melampodium perfoliatum* (Carv.) A. Gray

The roots of *M. perfoliatum* contain besides already known compounds a new diterpenic acid (5), its constitution being elucidated by spectroscopic methods.

Die bisher untersuchten *Melampodium*-Arten (Tribus *Heliantheae*, Fam. *Compositae*) enthalten neben dem weitverbreiteten Pentainen 1 Thiophenacetylenverbindungen und teilweise auch Dithioverbindungen²⁾. Aus *M. leucanthum* Torr. et Gray und aus *M. cinereum* DC wurden Germacrolide³⁾ und aus *M. divaricatum* DC ein Guajanolid⁴⁾ isoliert. Die Wurzeln von *M. perfoliatum* (Carv.) A. Gray ergeben nur 1 und die biogenetische Vorstufe 2²⁾ sowie Kaurensäure (3) und eine weitere Säure, die erst als Methylester rein

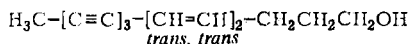


1

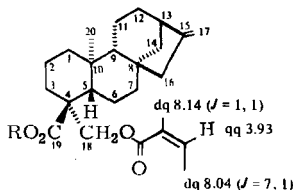


3: R = H

4: R = CH₃



2



5: R = H

6: R = CH₃

¹⁾ 59. Mittel.: F. Bohlmann und Le Van Ngo, Chem. Ber. 109, 1446 (1976).

²⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und Ch. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London and New York 1973.

³⁾ N. Fischer, K. Wiley, H. Lin, K. Kariman und S. Politz, Phytochem. 14, 2241 (1975).

⁴⁾ W. Herz und P. Kalyanaraman, Phytochem. 14, 1664 (1975).

erhalten wird. Der Ester hat die Summenformel $C_{26}H_{38}O_4$ und das 1H -NMR-Spektrum zeigt, daß ein Angelicaester vorliegt. Das 270-MHz-Spektrum sowie Messungen mit $Eu(fod)_3$ als Verschiebungsreagenz und Entkopplungen sind gut vereinbar mit der Struktur 6, so daß 5 als Naturstoff vorliegen dürfte.

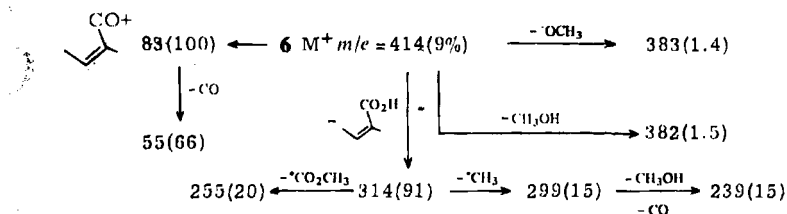
 1H -NMR-Signale von 6 (270 MHz)

	$CDCl_3$	+ $Eu(fod)_3$ ^{a)} Δ	C_6D_6	C_6D_6 4
5-H	d(br) 7.63 τ	0.86	d(br) 7.47	d(br) 7.68
11 β -H	ddd 9.18 ($J = 13; 13; 4$)	0.15	ddd 9.42	ddd 9.34
13-H	s(br) 7.36	0.03	s(br) 7.43	s(br) 7.37
16-H	s(br) 7.95	0.01	s(br) 8.02	s(br) 7.96
17-H	s(br) 5.26	0	s(br) 5.09	s(br) 5.09
17'-H	s(br) 5.20	0	ddd 5.04	s(br) 5.05
20-H	s 9.12	0.39	s 9.17	s 9.16
18-H	d 6.01	1.36	d 5.95	} s 8.89
18'-H	d 5.54	1.43	d 5.36	
OCH_3	s 6.33	0.56	s 6.65	s 6.64

^{a)} 0.2 mol bezogen auf 6. $J_{5,6\alpha} = 12$; $J_{18,18'} = 10$ Hz.

Für die Stereochemie von 6 spricht das weitgehend mit dem des Kaurensäure-methylesters (4) identische NMR-Spektrum. Für die Zuordnung des ddd bei $\tau = 9.42$ (C_6D_6) ist anzuführen, daß dieses Proton über der semicyclischen Doppelbindung und damit in deren Abschirmungsbereich steht. Man muß annehmen, daß der betreffende Ring etwas deformiert ist, da nur zwei vicinale Kopplungen beobachtet werden. Durch Entkopplungsexperimente kann gezeigt werden, daß eine Kopplung mit Protonen erfolgt, die als ddd bei $\tau = 7.93$ ($J = 13; 5; 5$ Hz) und als Multipllett bei 8.3 erscheinen, wobei jeweils eine 13-Hz-Kopplung bei Einstrahlung auf 9.42 verschwindet. Wahrscheinlich handelt es sich um die Signale für 11 α - und 12 α -H. Leider ist auch das 270-MHz-Spektrum nicht völlig 1. Ordnung interpretierbar, so daß eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist.

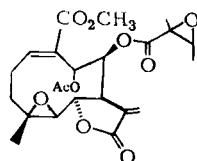
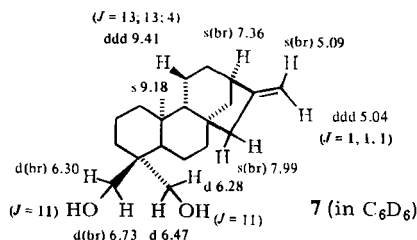
Auch das Massenspektrum ist gut mit der Struktur 6 vereinbar:



Die Alanatreduktion von 6 liefert das Diol 7, dessen NMR-Spektrum ebenfalls mit der Struktur vereinbar ist. Die Dubletts der äquatorialen CH_2OH -Gruppen sind durch W-Kopplungen verbreitert.

Die oberirdischen Teile enthalten ebenfalls 3 sowie das schon aus einer Enhydra-Art isolierte Sesquiterpenlacton 8⁵⁾.

⁵⁾ B. S. Joshi und V. N. Kamat, Indian J. Chem. 10, 771 (1972).



8

Nach den bisherigen Untersuchungen sind die Arten der Gattung *Melampodium* chemisch nicht sehr einheitlich, das gilt für die Acetylenverbindungen ebenso wie für Terpenderivate. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob sich bestimmte Gruppen abzeichnen, die evtl. auch botanisch einheitlicher sind.

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

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9, in CCl_4 . — 1H -NMR: Varian XL 100 bzw. Bruker 270, TMS als innerer Standard, τ -Werte. Kopplungskonstanten in Hz. — MS: Varian MAT 711, mit Datenverarbeitung, 70 eV. — Optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, in $CHCl_3$.

Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile⁶⁾ wurden mit Äther bei Raumtemp. extrahiert und der Eindampfrückstand zunächst grob an SiO_2 (Akt.-St. II) chromatographiert (SC). Die einzelnen Fraktionen trennte man dann weiter durch Dünnschichtchromatographie (DC) an SiO_2 GF 254. Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (30–60°C) (= Ä/PÄ)-Gemische. Die isolierten Verbindungen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben.

Melampodium perfoliatum (Carv.) A. Gray: 300 g Wurzeln ergaben ca. 1 mg **1**²⁾, 1 mg **2**²⁾, 150 mg **3** und 25 mg **6** [nach Veresterung der Ätherfraktion mit Diazomethan und DC (Ä/PÄ 1 : 10)]. 500 g oberirdische Teile lieferten 150 mg **3** und 30 mg **8**⁵⁾.

18-(*Angeloyloxy*)kaurensäure-methylester (**6**): Farbloses Öl. — IR: CO_2R 1735; $C=CCO_2R$ 1725, 1660; $C=CH_2$ 3080, 885 cm^{-1} . — MS: M^+ $m/e = 414.278$ (9%) (ber. für $C_{26}H_{38}O_4$ 414.278).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-57.5} \quad \frac{578}{-60.1} \quad \frac{546}{-68.4} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-116.0^\circ} \quad (c = 2.75)$$

24 mg **6** in 3 ml absol. Äther reduzierte man bei Raumtemp. mit 20 mg $LiAlH_4$. Nach 3 min zersetzte man mit Äther/Methanol und anschließend mit verd. Schwefelsäure. Nach Eindampfen der Ätherlösung erhielt man aus Ä/PÄ farblose Kristalle von **7**, Schmp. 150°C. — IR: OH 3430; $C=CH$ 3070, 1660, 875 cm^{-1} . — MS: M^+ $m/e = 304.239$ (17%) (ber. für $C_{20}H_{32}O_2$ 304.240); — H_2O 286; 286 — H_2O 268 (6), 286 — CH_2O 256 (26); $C_7H_7^+$ 91 (100).

⁶⁾ Herrn F. Ramos, Herbarium Bot. Inst. University of Mexico City, danken wir für die Bestimmung des im Mai 1975 in Mexiko gesammelten Pflanzenmaterials.