

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

109. Jahrg. Nr. 8

S. 2653 – 2968

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 66¹⁾

Über neue Inhaltsstoffe aus *Pluchea odorata* Cass.

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 2. Dezember 1975

Die Untersuchung der Wurzeln ergibt neben bereits bekannten Verbindungen ein neues Carvotageton-Derivat (9) und das Phthalsäurederivat 11. Die oberirdischen Teile enthalten neben dem bereits bekannten Eudesman-Derivat 12 zwei weitere dieses Typs (13 und 14). Die Konstitutionen werden durch spektroskopische Methoden geklärt.

Naturally Occurring Terpene Derivatives, 66¹⁾

On New Constituents of *Pluchea odorata* Cass.

The investigation of the roots yields besides already known compounds a new carvotagetone derivative (9) and the phthalic acid derivative 11, while the aerial parts contain besides the already known eudesmane derivative 12 two further compounds of this type (13 and 14). The constitutions are elucidated by spectroscopic methods.

Über die Gattung *Pluchea* (Tribus *Inuleae*, Fam. *Compositae*) liegen bereits einige Untersuchungen vor²⁾. *Pluchea odorata* Cass.^{2d)} enthält neben weitverbreiteten Triterpenen ein Eudesman-Derivat^{2b)}, *P. sagittalis* Less. mehrere einfache Terpene sowie Caryophyllen und Humulen^{2c)} und *P. dioscorides* DC^{2a)} ein Eudesmanlacton. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Wurzeln Thiophenacetylenverbindungen enthalten, die sich meistens von 1 ableiten³⁾.

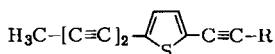
¹⁾ 65. Mitteil.: F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. **109**, 2651 (1976).

^{2a)} F. Bohlmann und M. Grenz, Tetrahedron Lett. **1969**, 5111. — ^{2b)} K. Nakanishi, R. Crouch, I. Miura, X. Dominguez, A. Zamudio und R. Villarreal, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 609 (1974). — ^{2c)} X. Dominguez und A. Zamudio, Phytochemistry **11**, 1179 (1972). — ^{2d)} E. Tulenti, R. Manzi, F. Tedone, E. Arinogoli und R. Ynes, Rev. Fac. Ing. Quim., Univ. Nac. Litoral **1969**, 251 [C. A. **75**, 72432 p (1971)].

³⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und Ch. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.

Die Wurzeln von *Pluchea odorata* enthalten ebenfalls **1**, die Thiophene **5**, **6** und **7** sowie Thymohydrochinon-dimethyläther (**8**). Daneben isoliert man ein Terpendervivat, dem auf Grund der spektroskopischen Daten und der Überführung in Carvacrol (**10**) die Struktur **9** zukommen muß.

Es handelt sich also um 5-(Angeloyloxy)carvotaeton, dessen absolute Konfiguration jedoch nicht bekannt ist.

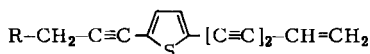


1: R = CH=CH₂

2: R = CHCl-CH₂OAc

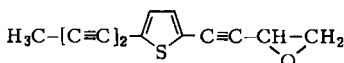
3: R = CHCl-CH₂OH

4: R = CHOH-CH₂OH

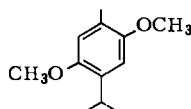


5: R = H

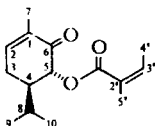
6: R = OH



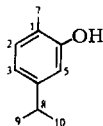
7



8



9



10

NMR-Daten von **9** und **10** (270 MHz, TMS als innerer Standard, τ -Werte)

	9 (C ₆ D ₆)	+ Eu(fod) ₃ ^{a)}	10
2-H	m 4.06	0.11	d 3.09
3-H	m 8.38	0.15	dd 3.41
4-H	m 7.97	0.29	—
5-H	d 4.57	0.88	d 3.53
7-H	qt 8.31	0.20	s 7.83
8-H	m 8.11	0.25	qq 7.29
9-H	d 9.32	0.10	
10-H	d 9.28	0.11	d 8.85
3'-H	qq 4.23	0.22	—
4'-H	dq 7.94	0.37	—
5'-H	dq 8.00	0.29	—

^{a)} ≈ 0.1 mol, bezogen auf Substanz.

9: $J_{2,7} = J_{3,7} = 1.5$ Hz; $J_{2,3} = 4$; $J_{4,5} = 13$; $J_{8,9(10)} = 7$; $J_{3',4'} = 7$; $J_{4',5'} = J_{3',5'} = 1$.

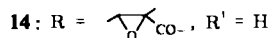
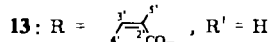
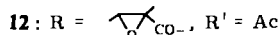
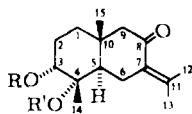
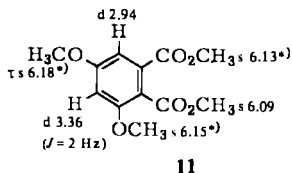
10: $J_{2,3} = 8.5$; $J_{3,5} = 1.5$; $J_{8,9(10)} = 7$.

9: Einstrahlung auf 2-H \rightarrow 7-H t, 3-H schmäler; auf 4-H \rightarrow 5-H s; auf 8-H \rightarrow 9-H und 10-H s.

Schließlich isoliert man aus dem polaren Anteil noch das Phthalsäureesterderivat **11**, das als Säure schon aus Mikroorganismen isoliert worden ist⁴⁾.

⁴⁾ A. E. Oxford und H. Raistrick, Biochem. J. **26**, 1902 (1932).

Die oberirdischen Teile enthalten neben Caryophyllen, **8** und **9** drei Sesquiterpene, das schon früher isolierte Derivat des Cuauhtemons (**12**)^{2b)} sowie die beiden Derivate **13** und **14**, wie aus den spektroskopischen Daten zu entnehmen ist.



*¹ Methylsingulets evtl. austauschbar.

NMR-Daten von **13** und **14** (270 MHz, TMS als innerer Standard, CDCl₃, τ-Werte)

13				14		13				14	
1α-H	ddd	8.46		ddd	8.45	12-H	s(br)	7.98	d	7.95	
1β-H	ddd	8.70		m	8.67	13-H	s(br)	8.18	s(br)	8.38	
2α-H	} m	8.0–8.2	} m	8.0–8.2		14-H	s	8.73	s	8.71	
2β-H						15-H	s	9.05	s	9.02	
3β-H	dd	5.08		dd	5.09	3'-H	qq	3.90	q	6.92	
5-H	m	8.0–8.2		m	8.0–8.2	4'-H	dq	8.00	d	8.65	
6α-H	dd	7.04		dd	7.01	5'-H	dq	8.08	s	8.38	
6β-H	dd(br)	7.8		dd(br)	7.78						
9α-H	d	7.85	} s(br)	7.75							
9β-H	d	7.78									

$J_{1\alpha,1\beta} = J_{1\alpha,2\beta} = 13$ Hz; $J_{1\alpha,2\alpha} = 4$; $J_{1\beta,2\alpha} = J_{1\beta,2\beta} = 3$; $J_{2\alpha,3\beta} = J_{2\beta,3\beta} = 2.7$; $J_{5,6\alpha} = 4$; $J_{5,6\beta} = 13$; $J_{6\alpha,6\beta} = 16$; $J_{9\alpha,9\beta} = 15$; $J_{3',4'} = 7$; $J_{3',5'} = J_{4',5'} = 1$; bei **14**: $J_{3',4'} = 5$; $J_{6\beta,12} = 2$.

Die Zuordnungen wurden durch Entkopplungen gesichert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, insbesondere für die Bereitstellung des 270 MHz-Gerätes.

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9, in CCl₄ bzw. CHCl₃; ¹H-NMR: Bruker WH 270, TMS als innerer Standard, τ-Werte; MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, Direkteinlaß, 70 eV.

Die frischen zerkleinerten Pflanzenteile⁵⁾ wurden mit Äther extrahiert und die erhaltenen Extrakte zunächst durch Chromatographie an SiO₂ (Akt.-St. II) aufgetrennt. Die einzelnen Fraktionen trennte man weiter durch Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO₂GF 254). Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (30–60°C) (= Ä/PÄ)-Gemische. Die isolierten Substanzen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben. Bereits bekannte Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der NMR-, UV- und IR-Spektren. 1 kg Wurzeln ergaben 30 mg **5**, 3 mg **1**, 4 mg **7**, 20 mg **8**, 30 mg **9** (Ä/PÄ 1 : 10), 10 mg **6** und 5 mg **11**.

1.2 kg oberirdische Teile lieferten 20 mg Caryophyllen, 10 mg **8**, 30 mg **9**, 70 mg **13** (Ä/PÄ 1 : 1), 100 mg **12** und 80 mg **14** (Ä/PÄ 1 : 1).

5-(*Angeloyloxy*)carvotageton (**9**): Farbloses Öl. – IR: C=C–CO₂R 1725, 1650; CO 1700 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 250.156 (1 %) (ber. für C₁₅H₂₂O₃ 250.157); – RCO₂H 150 (31); RCO⁺ 83 (100).

⁵⁾ Herrn Dr. F. Ramos, Herbarium des Botanischen Instituts der Universität Mexico City, danken wir für die Identifizierung des im Mai 1975 gesammelten Pflanzenmaterials.

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-117} \quad \frac{578}{-122.5} \quad \frac{546}{-139.5} \quad \frac{436}{-239} \quad \frac{365 \text{ nm}}{-351^{\circ}} \quad (c = 1.8, \text{CHCl}_3)$$

20 mg **9** erwärmte man in 2 ml CH₃OH 30 min mit 100 mg KOH in 1 ml Wasser. Nach Zugabe von verd. H₂SO₄ nahm man in Äther auf und reinigte durch DC (Ä/PÄ 1 : 3). Man erhielt 10 mg **10**, identisch mit authent. Carvacrol.

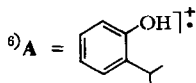
3,5-Dimethoxyphthalsäure-dimethylester (11): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 94°C (Lit. ⁴⁾ 92–94°C). – MS: M⁺ m/e = 254.077 (27%) (ber. für C₁₂H₁₄O₆ 254.079); – OCH₃ 223 (100).

Cuauhtemon-3-angelicat (13): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 111°C. – IR: OH 3595; C=C–CO₂R 1728; CO 1675 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 334.214 (36%) (ber. für C₂₀H₃₀O₄ 334.214); – H₂O 316 (3); – RCO⁺ 251 (6); – RCO₂H 234 (10); 316 – RCO₂H 216 (43); 216 – CH₃ 201 (16); RCO⁺ 83 (100); 83 – CO 55 (54).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+109} \quad \frac{578}{+114} \quad \frac{546}{+137} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+269^{\circ}} \quad (c = 3.3, \text{CHCl}_3)$$

Cuauhtemon-3-(2,3-epoxy-2,3-dihydroangelicat) (14): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 145°C. – IR: OH 3590; CO₂R 1730; CO 1670 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 350.210 (2%) (ber. für C₂₀H₃₀O₅ 350.209); – RCO₂ 335 (2); – RCO₂H 334 (1); 335 – H₂O 317 (9); 334 – H₂O 316 (6); 316 – CH₃ 301 (4); C₉H₁₂O¹⁺ (= A⁶⁾) 136 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+122} \quad \frac{578}{+127} \quad \frac{546}{+146} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+285^{\circ}} \quad (c = 1.8, \text{CHCl}_3)$$



[523/75]