

**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, 66<sup>1)</sup>

**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, 66<sup>1)</sup>**

**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 vor<sup>2)</sup>. *Pluchea odorata* Cass.<sup>2d)</sup> enthält neben weitverbreiteten Triterpenen ein Eudesman-Derivat<sup>2b)</sup>, *P. sagittalis* Less. mehrere einfache Terpene sowie Caryophyllen und Humulen<sup>2c)</sup> und *P. dioscorides* DC<sup>2a)</sup> ein Eudesmanlacton. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Wurzeln Thiophenacetylenverbindungen enthalten, die sich meistens von **1** ableiten<sup>3)</sup>.

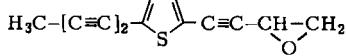
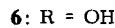
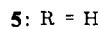
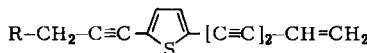
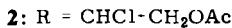
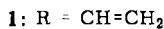
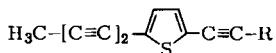
<sup>1)</sup> 65. Mitteil.: *F. Bohlmann* und *Ch. Zdero*, Chem. Ber. **109**, 2651 (1976).

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> *F. Bohlmann* und *M. Grenz*, Tetrahedron Lett. **1969**, 5111. – <sup>2b)</sup> *K. Nakanishi*, *R. Crouch*, *I. Miura*, *X. Dominguez*, *A. Zamudio* und *R. Villarreal*, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 609 (1974). – <sup>2c)</sup> *X. Dominguez* und *A. Zamudio*, Phytochemistry **11**, 1179 (1972). – <sup>2d)</sup> *E. Talenti*, *R. Manzi*, *F. Tedone*, *E. Aringoli* und *R. Yunes*, Rev. Fac. Ing. Quim., Univ. Nac. Litoral **1969**, 251 [C. A. **75**, 72432 p (1971)].

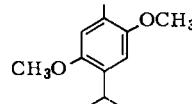
<sup>3)</sup> *F. Bohlmann*, *T. Burkhardt* und *Ch. Zdero*, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London and New York 1973.

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

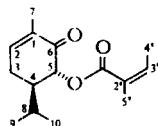
Es handelt sich also um 5-(Angelyloxy)carvotageton, dessen absolute Konfiguration jedoch nicht bekannt ist.



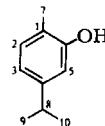
7



8



9



10

NMR-Daten von 9 und 10 (270 MHz, TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte)

	9 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	+ Eu(fod) <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	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	d 8.85
10-H	d 9.28	0.11	—
3'-H	qq 4.23	0.22	—
4'-H	dq 7.94	0.37	—
5'-H	dq 8.00	0.29	—

<sup>a)</sup>  $\approx 0.1$  mol, bezogen auf Substanz.

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

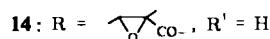
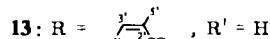
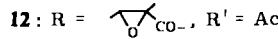
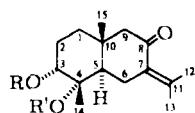
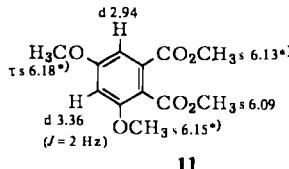
10:  $J_{2,3} = 8.5$ ;  $J_{3,5} = 1.5$ ;  $J_{8,9(10)} = 7$ .

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 ist<sup>4)</sup>.

<sup>4)</sup> 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**)<sup>2b)</sup> sowie die beiden Derivate **13** und **14**, wie aus den spektroskopischen Daten zu entnehmen ist.



\*<sup>1)</sup> Methylsingulets evtl. austauschbar.

NMR-Daten von **13** und **14** (270 MHz, TMS als innerer Standard, CDCl<sub>3</sub>, τ-Werte)

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

$J_{1\alpha,1\beta} = J_{1\alpha,2\beta} = 13$  Hz;  $J_{1\alpha,2\alpha} = 4$ ;  $J_{1\beta,2\alpha} = J_{1\beta,2\beta} = 3$ ;  $J_{2\alpha,3\beta} = J_{2\beta,3\beta} = 2.7$ ;  $J_{3,6\alpha} = 4$ ;  $J_{5,6\beta} = 13$ ;  $J_{6\alpha,6\beta} = 16$ ;  $J_{9\alpha,9\beta} = 15$ ;  $J_{3',4'} = 7$ ;  $J_{3',5'} = J_{4',5'} = 1$ ; 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 CCl<sub>4</sub> bzw. CHCl<sub>3</sub>; <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WH 270, TMS als innerer Standard, τ-Werte; MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, Direkteinlaß, 70 eV.

Die frischen zerkleinerten Pflanzenteile<sup>5)</sup> wurden mit Äther extrahiert und die erhaltenen Extrakte zunächst durch Chromatographie an SiO<sub>2</sub> (Akt.-St. II) aufgetrennt. Die einzelnen Fraktionen trennte man weiter durch Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO<sub>2</sub>-GF 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 – CO<sub>2</sub>R 1725, 1650; CO 1700 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> m/e = 250.156 (1 %) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> 250.157); – RCO<sub>2</sub>H 150 (31); RCO<sup>+</sup> 83 (100).

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

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

20 mg **9** erwärmte man in 2 ml CH<sub>3</sub>OH 30 min mit 100 mg KOH in 1 ml Wasser. Nach Zugabe von verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nahm man in Äther auf und reinigte durch DC (Ä/PÄ 1 : 3). Man erhielt 10 mg **10**, identisch mit authent. Carvacrol.

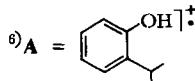
**3,5-Dimethoxyphthalsäure-dimethylester (11):** Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 94°C (Lit.<sup>4)</sup> 92–94°C). – MS: M<sup>+</sup> m/e = 254.077 (27%) (ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> 254.079); – OCH<sub>3</sub>, 223 (100).

**Cuauhtemon-3-angelicat (13):** Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 111°C. – IR: OH 3505; C=C–CO<sub>2</sub>R 1728; CO 1675 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> m/e = 334.214 (36%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> 334.214); – H<sub>2</sub>O 316 (3); – RCO<sup>+</sup> 251 (6); – RCO<sub>2</sub>H 234 (10); 316 – RCO<sub>2</sub>H 216 (43); 216 – 'CH<sub>3</sub> 201 (16); RCO<sup>+</sup> 83 (100); 83 – CO 55 (54).

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

**Cuauhtemon-3-(2,3-epoxy-2,3-dihydroangelicat) (14):** Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 145°C. – IR: OH 3590; CO<sub>2</sub>R 1730; CO 1670 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> m/e = 350.210 (2%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub> 350.209); – RCO<sub>2</sub> 335 (2); – RCO<sub>2</sub>H 334 (1); 335 – H<sub>2</sub>O 317 (9); 334 – H<sub>2</sub>O 316 (6); 316 – 'CH<sub>3</sub> 301 (4); C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sup>7†</sup> (= A<sup>6</sup>) 136 (100).

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



[523/75]