

EIN NEUES GERMACRANOLID AUS *MUNNOZIA MARONII**

FERDINAND BOHLMANN und MICHAEL GRENZ

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

(Eingegangen am 14 Juli 1978)

Key Word Index—*Munnozia maronii*; *M. gigantea*; Compositae; new germacranolide.

Die Gattung *Munnozia*, bisher Tribus Senecioneae, wird neuerdings in die Tribus Liabeae eingeordnet [1]. Die bolivianische Art, *M. maronii*, enthält neben den Triterpenacetaten **1** und **2** ein Sesquiterpenlacton vom Schmp. 160° mit der Summenformel C₁₅H₂₀O₃. Eingehende ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen, insbesondere Doppelresonanzexperimente führen zu der Konstitution **3** (s. Tabelle 1), wobei auch die Daten des Acetats mit herangezogen wurden. Modell-Betrachtungen zeigen, daß die ermittelten Kopplungskonstanten gut vereinbar sind mit der angegebenen Konfiguration. Die 5β-Stellung der OH-Gruppe folgt aus den beobachteten Kopplungen mit den Signalen für 6-H, deren Zuordnung durch die Entkopplung mit dem Signal für 7-H gesichert

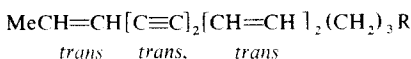
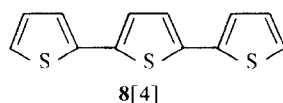
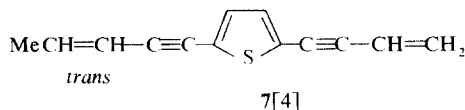
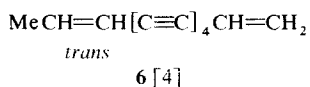
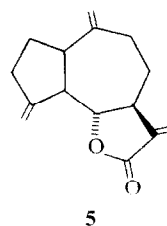
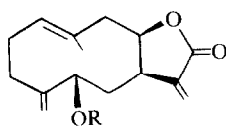
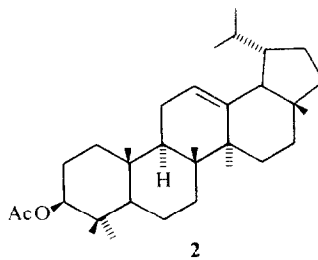
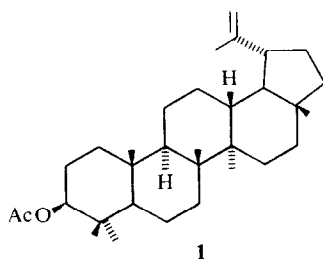
werden kann. Die beobachtete Kopplung von 7.5 Hz für J_{7,8} entspricht am besten einem *cis*-Lacton, obwohl aus Substanzmangel eine eindeutige Klärung der Stereochemie nicht möglich war. Wir möchten **3** Maroniolid nennen.

Auch die Wurzeln sowie die oberirdischen Teile von *M. gigantea* enthalten **1** und **2**, letztere zusätzlich Dehydrocostulacton (**5**) [3].

Eine erneute Untersuchung der Wurzeln von *Erato polymnoides* DC. (= *Munnozia polymnoides* (DC.) R. et B.) (vgl. [2]) ergab neben dem schon früher isolierten Acetat **9** auch **10**, **6-8** sowie ebenfalls **1** und **2**, die auch in den oberirdischen Teilen vorkommen.

Die Ergebnisse zeigen wiederum, daß die Vertreter der neuen Tribus Liabeae keine Beziehungen zu der Tribus Senecioneae erkennen lassen, in die sie früher eingruppiert wurden [1]. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um die verwandtschaftlichen Beziehungen der Liabeae zu klären.

*172. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 171. Mitt Bohlmann, F., Mahanta, P. und Dutta, L. (1979) *Phytochemistry* **18**, 289



9 R = CH₂OAc[4]
10 R = CH₂OH[4]

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **3** und **4** (270 MHz, TMS als innerer Standard)

	3 (C_6D_6)	3 (CDCl_3)	4 (CDCl_3)
1-H	<i>dd</i> (<i>br</i>) 5.14	<i>dd</i> (<i>br</i>) 5.52	<i>dd</i> (<i>br</i>) 5.43
2-H	<i>m</i> 1.97	<i>m</i> 2.40	<i>m</i> 2.44
5 α -H	<i>dd</i> (<i>br</i>) 3.54	<i>dd</i> (<i>br</i>) 4.10	<i>dd</i> (<i>br</i>) 5.10
6 α -H	<i>ddd</i> 1.17		
6 β -H	<i>ddd</i> 1.52		
7 α -H	<i>dddd</i> 2.42	<i>m</i> 2.77	<i>m</i> 2.87
8 α -H	<i>ddd</i> 3.59	<i>ddd</i> 4.15	<i>ddd</i> 4.27
9 α -H	<i>dd</i> 2.51	<i>dd</i> 2.80	<i>dd</i> 2.79
9 β -H	<i>dd</i> 1.72	<i>dd</i> 2.06	<i>m</i> 2.05
13-H	<i>dd</i> 6.53	<i>dd</i> 6.32	<i>d</i> 6.33
13'-H	<i>dd</i> 6.15	<i>dd</i> 6.19	<i>d</i> 5.77
14-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.25	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.73	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.77
15-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.07	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.34	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.24
15'-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 4.85	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.18	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.22
OAc	—	—	<i>s</i> 2.09

$J(\text{Hz})$: 1, 2 = 7.5; 5 α , 6 α = 3; 5 α , 6 β = 8.5; 6 α , 7 α = 2.5; 6 β , 7 α = 7; 7 α , 13 = 3.3; 7 α , 13' = 3; 7 α , 8 α = 7.5; 8 α , 9 α = 4; 8 α , 9 β = 11; 9 α , 9 β = 11; 13, 13' = 1.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711; 70 eV, Direktinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile, die in Bolivien gesammelt wurden, extrahierte man mit Ether/Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel GF 254). Als Laufmittel dienten Ether/Petrol-Gemische. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Verbindungen.

Munnozia maronii (Andre) H. Robins (Herbar Nr. 7687). 60 g

Wurzeln ergaben 110 mg **1** und **2** (ca 1:1), während 150 g oberirdische Teile neben 200 mg **1** und **2** (ca 1:1) 8 mg **3** (Et_2O /Petrol 1:1) lieferten.

Munnozia gigantea (Rusby) Rusby (Herbar Nr. 7700). 200 g Wurzeln ergaben 30 mg **1** und **2** (ca 1:1), während 600 g oberirdische Teile 500 mg **1** und **2** (ca 1:1) und 35 mg **5** lieferten.

Erato polymnoides DC. (Herbar Nr. 7702). 100 g Wurzeln ergaben 0.2 mg **6**, 0.3 mg **7**, 0.2 mg **8**, 0.5 mg **9**, 0.3 mg **10**, 5 mg **1** und 5 mg **2**, während 300 g oberirdische Teile 20 mg **1** und 20 mg **2** lieferten.

Maroniolid (**3**). Farblose Kristalle aus Et_2O /Petrol, Schmp. 160°; IR: OH 3600; Methylenlacton 1775 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 248.141 (3%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 248.141); -Me 233(3); -H₂O 230 (8); C₇H₉⁺ 93 (100).

$$[\alpha]_{25}^{25} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-45 \quad -45 \quad -50 \quad -88.5^\circ} (c = 0.2).$$

5 mg **3** erwärmte man 30 min mit 0.3 ml Ac_2O auf 70°. Nach Eindampfen i. Vak. mit DC (Et_2O /Petrol 1:2) erhielt man 3 mg **4**, farbloses Öl, IR: OAc 1750; Methylenlacton 1775 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 1.

Anerkennung—Herrn Dr. R. M. King, Smithsonian Institution Washington, danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

1. Nordenstam, B. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harbone, J. B. and Turner, B. L., eds.) Vol. II, p. 799. Academic Press, London.
2. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1977) *Phytochemistry* **16**, 285.
3. Romauk, M., Herout, V. and Sorm, F. (1956) *Coll. Czech. Chem. Commun.* **21**, 894.
4. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.