

## HELIPYRON, EIN METHYLEN-BIS-TRIACETSÄURELACTON AUS HELICHRYSUM ITALICUM

Lutz Opitz und Rudolf Hänsel

Institut für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin

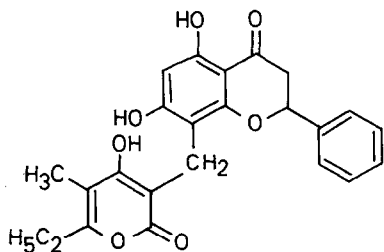
(Received in Germany 2 July 1970; received in UK for publication 19 July 1970)

Es gelang vor kurzem, aus *Gnaphalium obtusifolium* (Familie: Compositae) ein substituiertes Triacetsäurelacton-Derivat Obtusifolin (Formel [1] ) zu isolieren <sup>1,2</sup>). Wir berichten nachstehend über eine neue Substanz aus einer verwandten Pflanzenart, aus *Helichrysum italicum* G. Don (= *H. angustifolium* DC.), die biogenetisch eng mit Obtusifolin verwandt ist. Der neuen Substanz kommt die Konstitution [3] zu. Wir schlagen den Namen Helipyron vor.

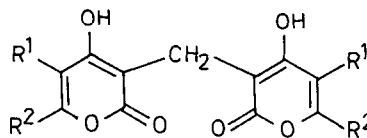
Isolierung: Zunächst Anreicherung durch Extraktion der oberirdischen Teile mit Petroläther und Verteilen zwischen Petroläther und Äthanol-Wasser. Chromatographie der Hypophase nach Einengen und Aufnehmen in  $\text{CHCl}_3$  an Kieselgel. Isolierung und Kristallisation nach präparativer Trennung an DC-Platten:  $F_p = 217^\circ$  (Ausbeute: etwa 250 mg aus 10 kg getrockneter Droge).

Die Substanz besitzt die Summenformel  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6$  ( $320 \text{ M}^+$ , m/e, ber.: C 63,74 %, H 6,29 %, gef.: C 62,91 %, H 6,27 %). Im IR-Spektrum fällt eine breite Chelatbande ( $2400\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$ ) und Absorption im C=O-Valenzschwingungsbereich ( $1672\text{sh}$ ,  $1678\text{s}$ ,  $1688\text{s cm}^{-1}$ ) auf. Nach dem NMR-Spektrum sollte die Substanz symmetrisch gebaut sein, da Signale für 2 OH, 2  $\text{CH}_3$  und 2  $\text{C}_2\text{H}_5$  gefunden werden. Außerdem findet sich bei 6,44 ppm [ $\tau$ ] ein nicht aufgespaltenes Signal für 2 Methylenprotonen. Charakteristisch ist die Verschiebung des UV-Maximums ( $\lambda_{\text{max}} = 293,5 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,158$ ) bei Acetylierung (Diacetat,  $F_p = 150\text{--}52^\circ$ ,  $404 \text{ M}^+$ , m/e, IR: Die Chelatbande ist verschwunden, Absorption im C=O-Valenzschwingungsbereich:  $1692\text{sh}$ ,  $1701\text{s}$ ,  $1710\text{s}$ ,  $1754 \text{ s}$ , UV:  $\lambda_{\text{max}} = 309 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,173$ ): Hinweis auf das chromophore System des Triacetsäurelactons <sup>3</sup>). Das Acetat ist in alkoholischer Lösung relativ unbeständig. Zu Vergleichszwecken hatten wir uns 4,4'-Dihydroxy-6,6'-Dimethyl-3,3'-methylene-di-pyr-2-on [2] aus Triacetsäurelacton und Formaldehyd synthetisiert ( $F_p = 248\text{--}254^\circ$ , Zersetzung, NMR: 2 Methylgruppen 7,64 ppm [ $\tau$ ], Singulett 6H, Methylengruppe 6,44 ppm [ $\tau$ ], Singulett 2H, 2H an C=C 3,94 ppm [ $\tau$ ], Singulett 2H, 2 OH -0,78 ppm [ $\tau$ ]. IR: Chelatbande bei  $2400\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$  und Absorption im C=O Valenzschwingungsbereich:  $1660 \text{ sh}$ ,  $1665\text{s}$ ,  $1675\text{sh}$ ,  $1679\text{s}$ ). Die Lage des Signals

der beiden Protonen der Methylenbrücke stimmt exakt überein mit dem entsprechenden Signal des Helipyrons [3]. Unterzubringen in [3] sind weiter die beiden Methyl- und Äthylgruppen (2 Methylgruppen: 8,00 ppm [ $\tau$ ], Singulett 6H, 2 Äthylgruppen: 8,74 ppm [ $\tau$ ], 6H Triplett und 7,38 ppm [ $\tau$ ], Quadruplett 4H). Bei der Modellsubstanz [2] ist die Methylgruppe stärker entschirmt als im Naturstoff, so daß wir im Helipyron [3] der 5 bzw. 5'-Stellung den Vorzug geben. Dies ist auch aus biogenetischen Gründen wahrscheinlich <sup>1,2)</sup>.



[1] Obtusifolin



[2] Methylen-bis-triacetsäurelactonderivat  
 $R^1 = H$                        $R^2 = CH_3$

[3] Helipyron  
 $R^1 = CH_3$                        $R^2 = C_2H_5$

Ein ausführlicher Bericht erscheint im Archiv Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges.

Wir danken Herrn Prof. R. Benigni, Inverni u. Della Beffa, der uns liebenswürdigerweise das Drogenmaterial beschafft hat.

Fräulein J. Schulz danken wir für die Synthese der Vergleichssubstanz.

#### Literatur

- 1) P. NARAYANAN, K. ZECHMEISTER, M. RÖHRL und W. HOPPE, Tetrahedron Letters (im Druck)
- 2) R. HÄNSEL und D. OHLENDORF, Z. Naturforschg. (im Druck)
- 3) E. A. CHANDROSS und P. YATES, Chem. and Ind. 1960, 149