

NEUE LIGNAN-DERIVATE AUS DER TRIBUS HELIANTHEAE

FERDINAND BOHLMANN, MICHAEL LONITZ und KARL-HEINZ KNOLL

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Deutschland

(Eingegangen am 23 Juli 1977)

Key Word Index—*Flaveria chloraefolia*; *Heliopsis buphthalmoides*; Compositae; new lignan derivatives

Aus Vertretern der Gattung *Flaveria* sind bisher hauptsächlich Acetylenverbindungen, insbesondere Thiophenderivate, isoliert worden [1]. Auch *F. chloraefolia* enthält derartige Verbindungen (1–6). Die Wurzeln liefern jedoch ausserdem einen Diester der Summenformel $C_{30}H_{42}O_8$, bei dem es sich aufgrund der spektroskopischen Daten um das dimere Coniferylalkohol-Derivat 7 handelt. Dafür sprechen auch die Daten des durch Verseifung erhaltenen Diols (8) (s. Tabelle 1). Ähnliche

Verbindungen haben wir aus *Heliopsis buphthalmoides* (Jacq.) Dunal isoliert. Alle Daten sprechen dafür, daß es sich um die Diester 9 und 11 handelt. Die Daten der durch Reduktion erhaltenen Diole 10 bzw. 12 stützen diese Annahme (s. Tabelle 2). Die Verbindungen 9 und 11 die wir Heliobuphthalmin und Dehydroheliobuphthalmin nennen möchten, sind eventuell Vorstufen für Helioxanthin und Helianthoidin, die aus *Heliopsis scabra* isoliert wurden [2]. Bisher sind aus *Heliopsis*-

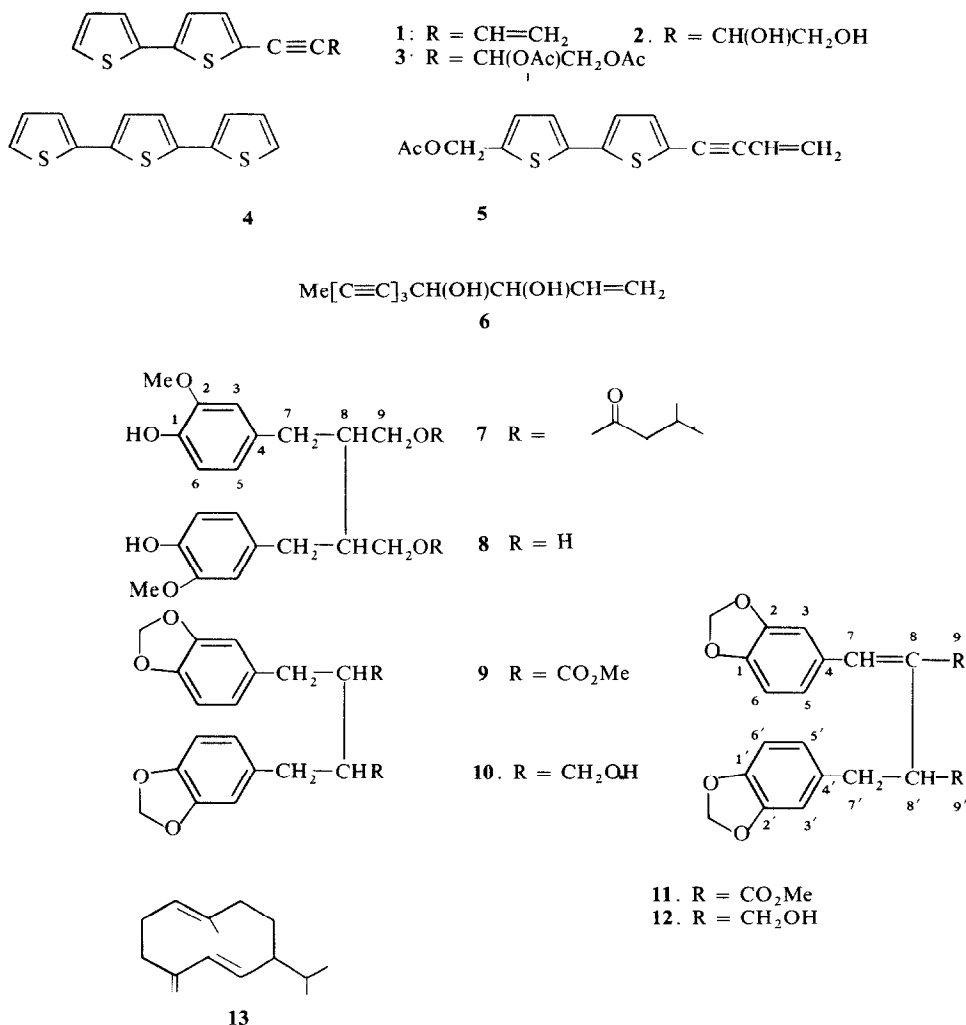


Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten für 7–10 (CDCl_3 , δ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	7	8	9	10
3-H	<i>d</i> 6.46	<i>d</i> 6.59	<i>m</i> 6.54	<i>d</i> 6.64
5-H	<i>dd</i> 6.56	<i>dd</i> 6.63		<i>dd</i> 6.61
6-H	<i>d</i> 6.79	<i>d</i> 6.82		<i>d</i> 6.72
7'-H	<i>d</i> 2.62	<i>dd</i> 2.76	<i>m</i> 3.0–2.8	<i>dd</i> 2.76
7''-H		<i>dd</i> 2.65		<i>dd</i> 2.63
8-H	<i>ddt</i> 2.11	<i>m</i> 1.88		<i>m</i> 1.85
9-H	<i>dd</i> 4.25	<i>dd</i> 3.83		<i>dd</i> 3.80
9'-H	<i>dd</i> 3.98	<i>dd</i> 3.56		<i>dd</i> 3.52
OMe ($\text{O} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{CH}_2$)	<i>s</i> 3.78	<i>s</i> 3.82	<i>s</i> 5.91	—
OCOR	<i>d</i> 2.22	—	<i>s</i> 3.63	—
	<i>m</i> 2.1	—	—	—
	<i>d</i> 0.98	—	—	—

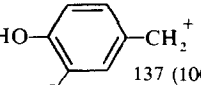
J (Hz) 3, 5 = 2; 5, 6 = 8; 7, 8 = 7; 8, 9 = 5; 8, 9' = 6; 9, 9' = 11.5; bei 8 und 10: 7, 7' = 14; 7, 8 = 8; 7', 8 = 6.5; 8, 9 = 2; 8, 9' = 4.5.

Arten vor allem Acetylenverbindungen isoliert worden [1], die jedoch wenig Ähnlichkeit mit den bei *Flaveria*-Arten vorkommenden haben, sowie ein Isobutylamid [3].

EXPERIMENTELLES

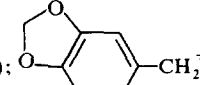
IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Et_2O -Petrol (1.2), trennte die erhaltenen Extrakte grob durch SC (Si gel, Akt.-St. II) und weiter durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Et_2O -Petrol Gemische. *Flaveria chloraefolia* (Prof. Dr. B. Turner, University of Texas at Austin): 300 g Wurzeln ergaben 130 mg 1, 9 mg 2, 22 mg 3, 150 mg 4, 35 mg 5, 4 mg 6 und 69 mg 7 (Et_2O -Petrol, 1.3).

8,8-Bis-dihydroconiferylalkohol-diisovalerat (7). Farbloses Öl. IR: OH 3560; CO_2R 1740; Aromat 1610, 1515 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 530.288 (11%) (ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_8$ 530.288); $-\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$

428 (1.5); 428- $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ 326 (5);  137 (100).

20 mg 7 in 2 ml absol. Et_2O versetzte man mit 20 mg LiAlH_4 . Nach Zersetzen mit NH_4Cl -Lösung nahm man in Et_2O auf und reinigte durch DC (Et_2O -Petrol, 1:1). Man erhielt 12 mg 8. *Heliopsis bupthalmoides* (Jacq.) Dunal (Dr. R. King, Smithsonian Institution, Washington, in Ecuador gesammelt, Herbar Nr. 6907): 13 g Wurzeln ergaben 2 mg 9 und 3 mg 11. 17 g oberirdische Teile lieferten 5 mg 13.

Heliobupthalmalmin (9). Farbloses Öl, IR: CO_2R 1740; Ph 1600, 1500, 1488 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 414 ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8$) (22%); $-\text{OMe}$

383 (8); *M*/2 207 (24);  135 (100).

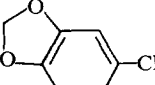
2 mg 9 in 2 ml absol.

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten für 11 und 12

	12	11
3-H	<i>s</i> (br) 6.61	<i>s</i> (br) 6.41
5-H	<i>d</i> (br) 6.54	<i>d</i> (br) 6.49
6-H	<i>d</i> 6.75	<i>d</i> 6.72
3'-H	<i>s</i> (br) 6.47	<i>s</i> (br) 6.35
5'-H	<i>d</i> (br) 6.51	<i>d</i> (br) 6.41
6'-H	<i>d</i> 6.66	<i>d</i> 6.60
7-H	<i>s</i> (br) 6.52	<i>s</i> (br) 6.70
7'-H	<i>dd</i> 2.76	<i>dd</i> 3.34
	<i>dd</i> 2.63	<i>dd</i> 2.88
8'-H	<i>m</i> 3.29	<i>dd</i> 4.00
9-H	<i>d</i> 4.39	—
	<i>d</i> 4.11	—
9'-H	<i>m</i> 3.71	—
$\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$	<i>s</i> 5.95	<i>s</i> 5.96
	<i>s</i> 5.90	
$-\text{CO}_2\text{Me}$	—	<i>s</i> 3.81
		<i>s</i> 3.73

J (Hz) 5, 6 = 8; 7', 7' = 14; 7', 8' = 4 und 10; bei 12: 7', 8' = 7 und 8; 9, 9 = 12.

Et_2O reduzierte man mit 10 mg LiAlH_4 . Nach DC (Et_2O -Petrol, 1:1) erhielt man 1.5 mg 10, farbloses Öl. MS: *m/e* 358.1413 (12%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$ 358.1415); $-\text{H}_2\text{O}$ 340 (5); 340- H_2O

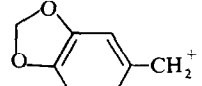
322 (1);  135 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\text{D}} = \frac{589}{-29} \frac{578}{-29} \frac{546}{-35} \frac{436 \text{ nm}}{-68^\circ} (c = 0.15)$$

Dehydroheliobupthalmalmin (11). Farbloses Öl. IR: CO_2R 1740; $\text{C}=\text{C}$ CO_2R 1710; Ph 1600, 1496, 1485 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 412 (17%) ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_8$); $-\text{OMe}$ 381 (2); $-\text{HCO}_2\text{Me}$ 352 (2);

$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$ 277 (15); 277- HCO_2Me 217 (35);

277- MeOH 245 (20); 135 (100). 3 mg 11 reduzierte man wie oben mit LiAlH_4 und erhielt nach DC (Et_2O -Petrol, 1:1) 2 mg 12, farbloses Öl. MS: M^+ *m/e* 356.127 (18%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$ 356.126); $-\text{H}_2\text{O}$ 338 (5); 338–203 (92); 203- CH_2O 173 (54);

 135 (100).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. B. Turner, University of Texas at Austin, und Dr. R. King, Smithsonian Institution, Washington, für das Pflanzenmaterial.

LITERATUR

- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
- Burden, R. S., Crombie, L. und Whithy, D. A. (1968) *Tetrahedron Letters* 1035.
- Jacobsen, M. (1957) *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 356.