

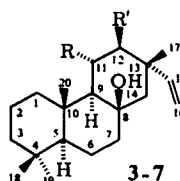
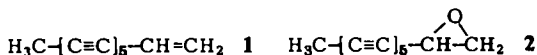
Notiz über ein weiteres Diterpen aus *Osteospermum subulatum* DC¹⁾

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 18. Juli 1974

Die Untersuchung einiger *Osteospermum*- und *Garuleum*-Arten zeigte, daß neben dem Pentainen 1 Diterpene vom Typ 3–5 für diese Gattungen charakteristisch sind²⁾. 1 und 3–5 haben wir auch aus den Wurzeln von *Osteospermum corymbosum* L. und *O. rotundifolium* (DC) T. Norl. isoliert, während die Wurzeln von *O. polygaloides* L. nur 1 und 5 ergaben sowie die von *O. clandestinum* (Less.) T. Norl. nur 1 und die von *O. ecklonis* 1 und das Epoxid 2³⁾ neben Sesquiterpenkohlenwasserstoffen lieferten. Die letzten beiden Arten enthalten Diterpene allenfalls in Spuren.



	R	R'
3	H	H
4	OAc	OH
5	OH	OAc
6	OAc	OAc
7	OH	OH

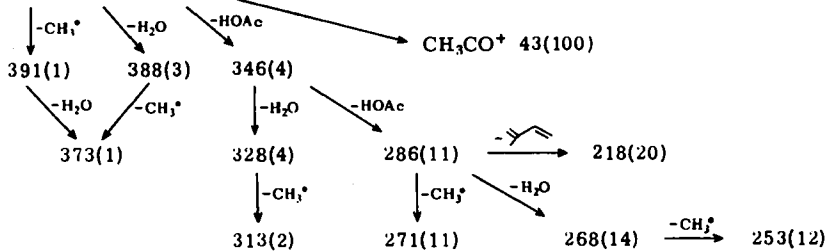
Die Wurzeln von *Osteospermum subulatum* DC ergeben ebenfalls 1 sowie ein Diterpen mit der Summenformel $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_5$. IR- und NMR-Spektrum lassen erkennen, daß ein Diacetat vorliegt (IR: OAc 1744, 1248 cm^{-1} . — NMR: $s \tau = 8.04$ und 8.06). Die übrigen NMR-Signale ähneln sehr denen von 4 bzw. 5, jedoch sind die Signale im unteren Bereich stark überlagert, so daß die Stellung der *O*-Acetyl-Rest nicht sofort aus dem Spektrum abzuleiten ist. Erst das Spektrum in Hexadeuteriobenzol ergibt klar zuzuordnende Signale. Zusammen mit den Massenspektren folgt daraus, daß dem Diterpen die Struktur 6 zukommen muß. Die Stereochemie folgt eindeutig aus den beobachteten Kopplungen für die Signale für 11- und 12-H sowie aus der tiefen Lage des Signals für 11-H, das in den Deshielding-Bereich der 8-OH- und 12-OAc-Gruppe gelangt. Entsprechend erhält man mit Alanat das bereits früher isolierte Diol 7²⁾.

NMR-Signale von 6 (τ -Werte, TMS als innerer Standard)

	CDCl_3	C_6D_6		CDCl_3	C_6D_6
11-H	dd 4.28	dd 4.04	17-H	s 8.66	s 8.61
12-H	d 5.09	d 4.95	18-H	s 9.13	s 9.14
15-H	dd 4.38	dd 4.28	19-H	s 9.18	s 9.19
16-H	dd 5.09	dd 5.06	20-H	s 8.89	s 8.81
16'-H	dd 5.10	dd 5.08	OCOCH ₃	s 8.04 + 8.06	

$$J_{11,12} = 9.2 \text{ Hz}; J_{9,11} = 10.8 \text{ Hz}; J_{15,16f} = 17 \text{ Hz}; J_{15,16c} = 10 \text{ Hz}; J_{16f,16c} = 1 \text{ Hz}.$$

MS: M^+ m/e 406,272(1%)(ber. für $C_{24}H_{38}O_5$ 406,272)



Die Untersuchung zeigt, daß Diterpene nur für einen Teil der *Osteospermum*-Arten charakteristisch sind.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. J. Rourke, Compton Herbarium Kirstenbosch, für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials.

Experimenteller Teil

IR-Spektren (CCl_4): Beckman IR 9; NMR-Spektren: Varian HA 100; Massenspektren: Varian MAT 711 (Direkteinlaß, 70 eV). — Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Äther, trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch Säulenchromatographie und anschließend bis zu NMR-einheitlichen Zonen durch Dünnschichtchromatographie (DC). Als Laufmittel dienen Äther/Petroläther (30–60°C) (= Ä/PÄ)-Gemische.

Osteospermum corymbosum L.: 200 g Wurzeln ergaben ca. 0.3 mg 1, 30 mg 3, 25 mg 4, 50 mg 5 und 20 mg 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd.

Osteospermum rotundifolium (DC) T. Norl.: 200 g Wurzeln ergaben Spuren von 1, 20 mg 3, 30 mg 4 und 20 mg 5.

Osteospermum polygalioides L.: 50 g Wurzeln ergaben Spuren von 1 und 50 mg 5.

Osteospermum clandestinum (Less) T. Norl.: 50 g Wurzeln ergaben Spuren von 1 und eine polare Fraktion, die evtl. in sehr geringer Menge Diterpene enthält.

Osteospermum ecklonis: 500 g Wurzeln ergaben 10 mg 1 und ca. 1 mg 2³⁾ sowie 100 mg eines Sesquiterpenkohlenwasserstoff-Gemisches, das unter anderem Caryophyllen enthält.

Osteospermum subulatum DC: 100 g Wurzeln lieferten ca. 0.5 mg 1 und 30 mg 6 (Ä/PÄ 1:2).

11 α ,12 β -Diacetoxysandaracopimar-15-en-8 β -ol (6): Farblose Nadeln aus Ä/PÄ, Schmp. 214°C. — IR: OH 3608; OAc 1744, 1248; C=C 1640 cm^{-1} .

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-6.9} \quad \frac{578}{-6.9} \quad \frac{546}{-7.5} \quad \frac{436}{-12.4} \quad \frac{365 \text{ nm}}{-16.7^{\circ}} \quad (c = 1.23, CHCl_3).$$

$C_{24}H_{38}O_5$ (406.5) Ber. C 70.91 H 9.42 Gef. C 70.68 H 9.64

10 mg 6 reduzierte man in absol. Äther mit 20 mg $LiAlH_4$. Nach Zersetzen mit verd. Schwefelsäure erhielt man 6 mg 7, farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 142°C, keine Schmp.-Depression mit authent. Material²⁾.

1) Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, XLIV; XLIII. Mitteil.: F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. 108, 357 (1975), vorstehend.

2) F. Bohlmann, G. Weickgenannt und Ch. Zdero, Chem. Ber. 106, 826 (1973).

3) F. Bohlmann und H. Mönch, Chem. Ber. 100, 1944 (1967).