

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 59<sup>1)</sup>

## Über neue Diterpene aus *Dimorphotheca pluvialis* Moench.

Ferdinand Bohlmann\* und Le Van Ngo

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

Eingegangen am 29. August 1975

---

Neben kleinen Mengen bekannter Acetylene enthält die untersuchte Pflanze fünf neue Diterpensäuren (5, 7, 9, 11 und 12), deren Strukturen durch spektroskopische Methoden geklärt werden. Die Beziehungen dieser Verbindungen zu den Diterpenen in anderen Gattungen der gleichen Tribus werden diskutiert.

**Naturally Occurring Terpene Derivatives, 59<sup>1)</sup>**

**On New Diterpenes from *Dimorphotheca pluvialis* Moench.**

Besides small amounts of known acetylenes the investigated plant contains five new diterpenic acids (5, 7, 9, 11, and 12), their structures being elucidated by spectroscopic methods. The relationship of these compounds to the diterpenes in other genera of the same tribe are discussed.

---

Die zur Tribus *Calendulaceae* (Fam. *Compositae*) gehörende Gattung *Dimorphotheca* ist bisher noch nicht eingehend untersucht worden. Um zu prüfen, ob diese Gattung ähnliche Inhaltsstoffe wie die Gattungen *Osteospermum* und *Garuleum*<sup>2,3)</sup> enthält, haben wir eine größere Menge von *Dimorphotheca pluvialis* Moench. näher untersucht. Die oberirdischen Teile enthalten Spuren des Pentainens 1 sowie dessen biogenetische Vorstufe 2<sup>4)</sup>, *p*-Hydroxymzimtsäure-methylester (3) und das Cumarin 4.

Die polaren Anteile bestehen aus einem komplexen Gemisch verschiedener Diterpensäuren, die z. T. erst nach Veresterung mit Diazomethan weitgehend trennbar sind. Die weniger polaren Ester sind erst durch Dünnschichtchromatographie an silbernitrat-impregnierter  $\text{SiO}_2$  z. T. trennbar. Man erhält so drei ungesättigte Ester, die offensichtlich noch nicht bekannt sind. Alle Verbindungen besitzen die Summenformel  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2$ . Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen, daß offenbar zwei isomere Sandaracopimar-Derivate und ein Kauran-Derivat vorliegen. Alle Daten sind am besten vereinbar mit den Strukturen 6, 8 und 10 für die Ester, so daß den Naturstoffen die Formeln 5, 7 und 9 zuzuordnen wären, wobei jedoch auf die Stereochemie an C-13 und C-8 nur aus Analogie zu den Diterpenen aus der gleichen Tribus geschlossen wird.

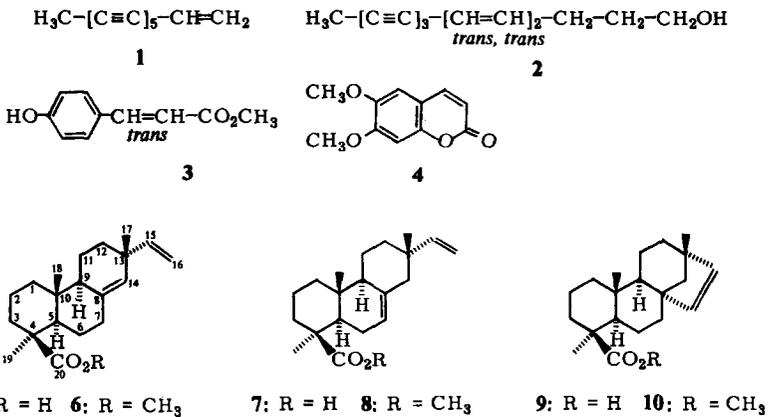
---

<sup>1)</sup> 58. Mittel.: F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 109, 1436 (1976), vorstehend.

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

<sup>3)</sup> F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 108, 362 (1975).

<sup>4)</sup> F. Bohlmann, T. Burkhardt und Ch. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.



<sup>1</sup>H-NMR-Signale von **6**, **8** und **10** (CCl<sub>4</sub>, τ-Werte, TMS als innerer Standard)

	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	+ Eu(fod) <sub>3</sub> <sup>a)</sup> Δτ
3α-H			m 8.2	2.49 (t(br))
3β-H			d(br) 7.85	3.00
7-H		m 4.65		
14-H	s(br) 4.81			
15-H	dd 4.31	dd 4.25	d 4.58	0.11
16c-H	dd 5.18	dd 5.18	d 4.29	0.31
16t-H	dd 5.14	dd 5.14		—
17-H	s 9.00	s 9.15	s 9.00	0.14
18-H	s 9.40	s 9.32	s 9.43	1.72
19-H	s 8.84	s 8.84	s 8.85	1.85
OCH <sub>3</sub>	s 6.41	s 6.39	s 6.40	2.54

<sup>a)</sup> ≈ 0.2 mol, bezogen auf **10**.  $J_{15,16c} = 10$  Hz;  $J_{15,16t} = 17$ ;  $J_{16c,16t} = 1.5$  (bei **6** und **8**);  $J_{3\alpha,3\beta} = 13$ ;  $J_{3\alpha,2\beta} = 12$ ;  $J_{15,16} = 5.5$  (bei **10**).

Die axiale Stellung der Carboxylgruppen folgt einmal aus der hohen Lage des Signals für 18-H sowie aus den Verschiebungen nach Zusatz von Eu(fod)<sub>3</sub>, und zum anderen aus den bekannten Gesetzmäßigkeiten im IR-Spektrum, wobei bei axialen Estern die Ester-C—O-Schwingung stets bei längeren Wellen (ca. 1150 cm<sup>-1</sup>) liegt<sup>5)</sup>.

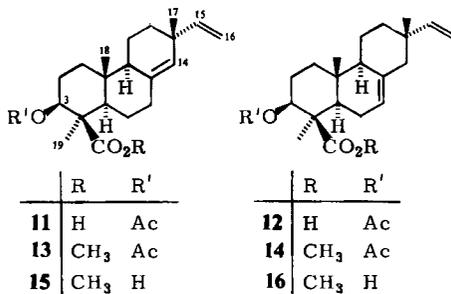
Noch stärker polar als **9** sind zwei weitere Diterpensäuren, die neben der Carboxylgruppe noch eine Acetoxygruppe enthalten. Auch nach Veresterung mit Diazomethan lassen sich die erhaltenen Ester nicht völlig trennen. Beide haben die Summenformel C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> und unterscheiden sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur geringfügig. Alle Daten lassen vermuten, daß es sich um Acetoxy-Derivate von **5** und **7** handelt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, daß die Acetoxygruppe neben einem quartären C-Atom stehen muß, da das entsprechende Signal bei τ = 5.36 nur ein Doppeldublett ist. Um festzustellen, ob die Acetoxygruppe in 3β-Stellung steht, haben wir die Säuren verestert

<sup>5)</sup> C. W. L. Bevan, D. E. U. Ekong und J. J. Okogun, J. Chem. Soc. C 1968, 1063.

und anschließend partiell verseift. Man erhält so die Hydroxyester, die im IR-Spektrum in 0.1proz. Tetrachlorkohlenstofflösung eine innermolekulare H-Brücke zeigen ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ). Auch die Messung mit  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  als Verschiebungsreagenz steht im Einklang mit der 3 $\beta$ -Stellung der O-Funktion.

Alle Daten sind am besten vereinbar mit den Strukturen **11** und **12**.



<sup>1</sup>H-NMR-Signale von **11** – **13**, **15** und **16** ( $\text{CCl}_4$ ,  $\tau$ -Werte, TMS als innerer Standard)

	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	+ $\text{Eu}(\text{fod})_3$ <sup>a)</sup>	<b>15</b>	<b>16</b>
	(CDCl <sub>3</sub> )			$\Delta\tau$		
3 $\alpha$ -H	dd 5.36	dd 5.36	dd 5.55	3.02	m 6.2	m 6.2
7-H	m 7.75	m 4.60	m 7.80		m 7.95	m 4.66
14-H	s(br)4.71	m 7.75	s(br)4.81	0.05	s(br)4.80	m 7.9
15-H	dd 4.21	dd 4.18	dd 4.31	0	dd 4.32	dd 4.25
16c-H	dm 5.12	dm 5.12	dm 5.19	0	m 5.25	m 5.25
16t-H	dm 5.10	dm 5.10	dm 5.18	0		
17-H	s 8.97	s 9.07	s 9.00	0.05	s 9.00	s 9.00
18-H	s 9.18	s 9.15	s 9.30	0.45	s 9.24	s 9.24
19-H	s 8.70	s 8.71	s 8.80	1.05	s 8.74	s 8.74
OCH <sub>3</sub>	—	—	s 6.40	0.60	s 6.39	s 6.34
OAc	s 7.93	s 7.94	s 8.00	2.64		

<sup>a)</sup>  $\approx 0.2$  mol, bezogen auf **13**.  $J_{2\alpha,3} = 4$  Hz;  $J_{2\beta,3} = 12$ ;  $J_{15,16c} = 10$ ;  $J_{15,16t} = 17$ .

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Inhaltsstoffe denen der Gattung *Osteospermum* ähneln, daß jedoch deutliche Unterschiede vorhanden sind, da bei *Dimorphothecca* nur Diterpensäuren gefunden wurden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9, in  $\text{CCl}_4$ ; <sup>1</sup>H-NMR: Varian HA 100 bzw. XL 100, in  $\text{CCl}_4$ , TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte; MS: Varian-MAT 711 mit Datenverarbeitung, Direkteinlaß, 70 eV. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) verwandte man  $\text{SiO}_2$  GF 254 und Äther/Petroläther (30 bis 60°C)-Gemische (=Ä/PÄ) als Laufmittel. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der NMR- und IR-Spektren.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus *Dimorphotheca pluvialis* Moench.<sup>6)</sup>: 8 kg frisch zerkleinerte oberirdische Teile wurden mit Ä/PÄ 1 : 2 extrahiert und der erhaltene Extrakt zunächst grob an SiO<sub>2</sub> (Akt.-St. II) chromatographiert. Mit PÄ erhielt man ca. 0.02 mg 1 und mit Ä/PÄ 1 : 1 5 mg 2, 15 mg 3 und 50 mg 5, 7 und 9. Mit Ä erhielt man 15 mg 4 und mit Methanolzusatz ein Gemisch von ca. 70 mg 11 und 12. Das Gemisch von 5, 7 und 9 wurde mit Diazomethan verestert und an silbernitrat-imprägniertem SiO<sub>2</sub> durch DC getrennt (Ä/PÄ 1 : 3). Man erhielt 30 mg 6 und 8 sowie 8 mg 10. Der Extrakt aus 150 g Wurzeln ergab ≈ 10 mg 1.

*Sandaracopimar-8(14),15-dien-20-säure-methylester (6) und Sandaracopimar-7,15-dien-20-säure-methylester (8)*: Farbloses Öl. – IR: CO<sub>2</sub>R 1725, 1150; C=C 3080, 1640, 915, 855 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> m/e = 316.240 (100%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> 316.240).

$$[\alpha]_{24}^D c = \frac{589}{-18.3} \quad \frac{578}{-18.8} \quad \frac{546}{-20.8} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-29.6^\circ} \quad (c = 3.4)$$

*Cupressen-20-säure-methylester (10)*: Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 97°C. – IR: CO<sub>2</sub>R 1725, 1155 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> m/e = 316.240 (100%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> 316.240); – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 257 (16); C<sub>14</sub>H<sub>19</sub><sup>+</sup> 187 (13); C<sub>12</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup> 159 (11); C<sub>11</sub>H<sub>16</sub><sup>+</sup> 148 (28); C<sub>10</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup> 135 (43); C<sub>10</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup> 134 (35); C<sub>10</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup> 133 (16); C<sub>10</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup> 131 (17); C<sub>9</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup> 123 (19); C<sub>9</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup> 122 (35); C<sub>9</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup> 121 (23); C<sub>9</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup> 120 (18).

*3β-Acetoxyandaracopimar-8(14),15-dien-20-säure und 3β-Acetoxyandaracopimar-7,15-dien-20-säure (11 und 12)*: Nicht getrenntes, farbloses Öl. – IR: CO<sub>2</sub>H 3500–2600, 1700; OAc 1735, 1240; CH=CH<sub>2</sub> 905 cm<sup>-1</sup>.

70 mg 11 und 12 wurden in 5 ml Äther mit Diazomethan verestert. Nach DC (Ä/PÄ 1 : 3) erhielt man 70 mg 13 und 14, farbloses Öl. – MS: M<sup>+</sup> m/e = 374.249 (8%) (ber. für C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> 374.246); – AcOH 314 (17); 314 – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 255 (8); CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> 43 (100).

30 mg 13 und 14 wurden in 3 ml Methanol mit 1 ml 2 N KOH 5 min auf 60°C erwärmt. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und erhielt nach DC (Ä/PÄ 1 : 1) des Eindampfrückstandes 20 mg 15 und 16, farbloses Öl. – IR: OH brückengebunden 3500 (c = 0.1%), CO<sub>2</sub>R 1710 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> m/e = 332.235 (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> 332.235).

<sup>6)</sup> Angezogen aus Samen vom Botanical Garden Kirstenbosch.