

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 59¹⁾

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, 59¹⁾

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*^{2,3)} enthält, haben wir eine größere Menge von *Dimorphotheca pluvialis* Moench. näher untersucht. Die oberirdischen Teile enthalten Spuren des Pentainens 1 sowie dessen biogenetische Vorstufe 2⁴⁾, *p*-Hydroxymizimsäure-methylester (3) und das Cumarin 4.

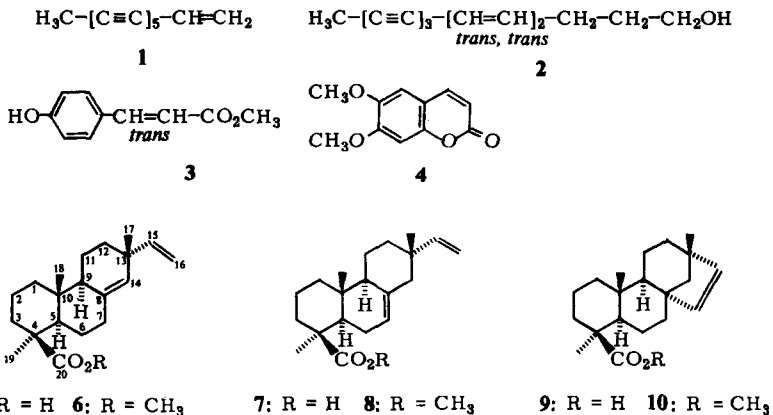
Die polaren Anteile bestehen aus einem komplexen Gemisch verschiedener Diterpensäuren, die z. T. erst nach Veresterung mit Diazomethan weitgehend trennbar sind. Die weniger polaren Ester sind erst durch Dünnschichtchromatographie an silbernitrat-impregnierter SiO_2 z. T. trennbar. Man erhält so drei ungesättigte Ester, die offensichtlich noch nicht bekannt sind. Alle Verbindungen besitzen die Summenformel $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Die ¹H-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.

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

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

³⁾ F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 108, 362 (1975).

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



¹H-NMR-Signale von **6**, **8** und **10** (CCl₄, τ-Werte, TMS als innerer Standard)

	6	8	10	+ Eu(fod) ₃ ^{a)} 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 ₃	s 6.41	s 6.39	s 6.40	2.54

^{a)} ≈ 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)₃, 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⁻¹) liegt⁵⁾.

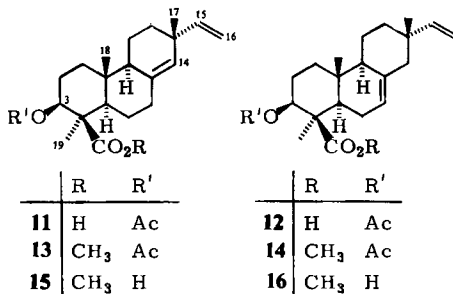
Noch stärker polar als **9** sind zwei weitere Diterpensäuren, die neben der Carboxylgruppe noch eine Acetoxygruppe enthalten. Auch nach Veresterung mit Diazomethan lassen sich die erhaltenen Ester nicht völlig trennen. Beide haben die Summenformel C₂₃H₃₄O₄ und unterscheiden sich im ¹H-NMR-Spektrum nur geringfügig. Alle Daten lassen vermuten, daß es sich um Acetoxy-Derivate von **5** und **7** handelt.

Das ¹H-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

⁵⁾ 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 cm^{-1}). Auch die Messung mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Verschiebungsreagenz steht im Einklang mit der 3 β -Stellung der O-Funktion.

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



¹H-NMR-Signale von **11** – **13**, **15** und **16** (CCl_4 , τ -Werte, TMS als innerer Standard)

	11	12	13	+ $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ^{a)}	15	16
	(CDCl ₃)			$\Delta\tau$		
3 α -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 ₃	—	—	s 6.40	0.60	s 6.39	s 6.34
OAc	s 7.93	s 7.94	s 8.00	2.64		

^{a)} ≈ 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 *Dimorphotheca* 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 CCl_4 ; ¹H-NMR: Varian HA 100 bzw. XL 100, in CCl_4 , TMS als innerer Standard, τ -Werte; MS: Varian-MAT 711 mit Datenverarbeitung, Direkteinlaß, 70 eV. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) verwandte man 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.⁶⁾: 8 kg frisch zerkleinerte oberirdische Teile wurden mit Ä/PÄ 1 : 2 extrahiert und der erhaltene Extrakt zunächst grob an SiO₂ (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 SiO₂ 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: CO₂R 1725, 1150; C=C 3080, 1640, 915, 855 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 316.240 (100%) (ber. für C₂₁H₃₂O₂ 316.240).

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

Cupressen-20-säure-methylester (10): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 97°C. – IR: CO₂R 1725, 1155 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 316.240 (100%) (ber. für C₂₁H₃₂O₂ 316.240); – CO₂CH₃ 257 (16); C₁₄H₁₉⁺ 187 (13); C₁₂H₁₅⁺ 159 (11); C₁₁H₁₆⁺ 148 (28); C₁₀H₁₅⁺ 135 (43); C₁₀H₁₄⁺ 134 (35); C₁₀H₁₃⁺ 133 (16); C₁₀H₁₁⁺ 131 (17); C₉H₁₃⁺ 123 (19); C₉H₁₄⁺ 122 (35); C₉H₁₃⁺ 121 (23); C₉H₁₂⁺ 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: CO₂H 3500–2600, 1700; OAc 1735, 1240; CH=CH₂ 905 cm⁻¹.

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⁺ m/e = 374.249 (8%) (ber. für C₂₃H₃₄O₄ 374.246); – AcOH 314 (17); 314 – CO₂CH₃ 255 (8); CH₃CO⁺ 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%), CO₂R 1710 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 332.235 (ber. für C₂₁H₃₂O₃ 332.235).

⁶⁾ Angezogen aus Samen vom Botanical Garden Kirstenbosch.