

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 117¹⁾

Neue Sandaracopimardien-Derivate, Sesquiterpene und Sesquiterpenlactone aus *Zexmenia*-Arten

Ferdinand Bohlmann* und Michael Lonitz

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

Eingegangen am 3. Juni 1977

Aus zwei *Zexmenia*-Arten werden zwei neue Sesquiterpene (10 und 12), mehrere neue Sandaracopimar-8(14),15-dien-Derivate (15, 17–24, 26 und 27) und drei neue Sesquiterpenlactone (28–30) isoliert. Die Konstitutionen werden durch spektroskopische Methoden und einige chemische Reaktionen geklärt. Die chemotaxonomische Situation der dritten Gruppe der Subtribus *Verbesiniinae* wird diskutiert.

Naturally Occurring Terpene Derivatives, 117¹⁾

New Sandaracopimardiene Derivatives, Sesquiterpenes, and Sesquiterpene Lactones from *Zexmenia* Species

From two *Zexmenia* species two new sesquiterpenes (10 and 12), several new sandaracopimar-8(14),15-diene derivatives (15, 17–24, 26, and 27) and new sesquiterpene lactones (28–30) were isolated. The structures of these compounds have been elucidated by spectroscopic methods and some chemical reactions. The chemotaxonomical situation of the third group of the subtribe *Verbesiniinae* is discussed.

Die große Tribus *Heliantheae* wird neuerdings umgruppiert, wobei teilweise neue Subtribus geschaffen wurden. Die Subtribus *Verbesiniinae* wird weiterhin in mehrere Untergruppen aufgeteilt²⁾. Zur dritten Untergruppe zählt man u. a. die Gattungen *Perymenium*, *Steiractinia* und *Zexmania*. Um festzustellen, ob auch chemische Gesichtspunkte die Neugruppierung rechtfertigen, haben wir verschiedene Vertreter näher untersucht. Kürzlich haben wir bereits über einige Diterpene aus *Perymenium ecuadoricum* berichtet³⁾. Aus der Gattung *Zexmania* ist bisher nur *Z. brevifolia* untersucht worden. Neben einem Chromen-Derivat⁴⁾ enthält diese Art verschiedene Germacrolide⁵⁾.

Die Wurzeln von *Z. hispida* A. Gray enthalten die Acetylenverbindungen 1 und 2 sowie Caryophyllen (3), in relativ hoher Konzentration Kaurensäure (4) und 9,11-Di-

¹⁾ 116. Mitteil.: F. Bohlmann, C. Zdero und P. K. Mahanta, *Phytochemistry* 16, 1769 (1977).

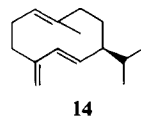
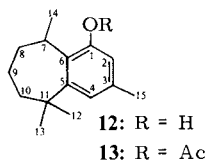
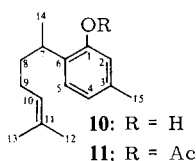
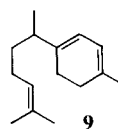
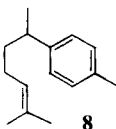
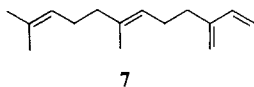
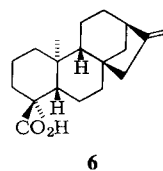
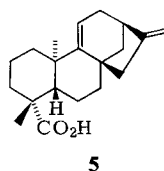
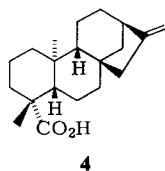
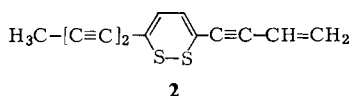
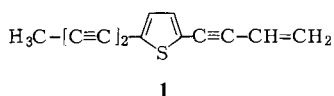
²⁾ T. Stuessy, *Biology and Chemistry of Compositae*, Symposium at Reading 1975.

³⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, *Phytochemistry* 16, 786 (1977).

⁴⁾ A. Ortega und J. Romo, *Rev. Latinoamer. Quim.* 5, 223 (1974).

⁵⁾ A. Ortega, C. Guerrero und J. Romo, *Rev. Latinoamer. Quim.* 4, 91 (1973); A. Ortega, C. Guerrero, A. Romo de Vivar, J. Romo und A. Palafox, ebenda 2, 38 (1971); A. Ortega, C. Varrgas, C. Guerrero und A. Romo de Vivar, ebenda 4, 1 (1973).

dehydrokaurensäure (5). Auch die Wurzeln von *Lasianthaea podoccephala* (A. Gray) K. Becker, die früher zur Gattung *Zexmenia* gerechnet wurde, enthalten 4 und 5, die epimere Säure 6 sowie die Kohlenwasserstoffe 7–9. Außerdem isoliert man zwei Phenole der Summenformel $C_{15}H_{22}O$, die nur schwer trennbar sind. Eingehende NMR-spektroskopische Untersuchungen auch unter Zusatz von $Eu(fod)_3$ als Verschiebungsreagenz führen zu den Konstitutionen 10 und 12, wobei 10 erst nach Acetylierung zu 11 rein erhalten werden konnte.



Tab. 1. 1H -NMR-Daten von 11 und 12 (δ -Werte, TMS als innerer Standard, $CDCl_3$, 270 MHz)

	11	12	13	$\Delta^a)$
2-H	s(br) 6.82	s(br) 6.42	s(br) 6.65	0.32
4-H	d(br) 7.03	s(br) 6.85	s(br) 7.15	0.07
5-H	d 7.17	—	—	
7-H	tq 2.81	m 3.59	m 3.32	0.28
8-H	m 1.57			
9-H	dt(br) 1.89	m 1.50–2.50	m 1.5–1.9	
10-H	t(br) 5.08			
12-H	s(br) 1.55	s 1.33	s 1.34	0.06
13-H	s(br) 1.67	s 1.38	s 1.38	0.06
14-H	d 1.18	d 1.40	d 1.33	0.15
15-H	s(br) 2.33	s(br) 2.25	s(br) 2.29	0.03
OR	s 2.32	s 4.61	s 2.33	0.31

^{a)} Δ -Werte nach Zusatz von ca. 0.1 Äquivalent $Eu(fod)_3$. J (Hz): 4,5 = 8; 7,8 = 7,14 = 9,10 = 7.

Obwohl in den Spektren von **12** bzw. **13** nicht alle Signale eindeutig interpretierbar sind, dürfte keine andere Konstitution mit den Daten vereinbar sein. Die relative Stellung der Substituenten folgt klar aus den beobachteten Verschiebungen bei Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

Bei **10** handelt es sich um ein Hydroxycurcumen, während Verbindungen vom Typ **12** bisher nicht bekannt waren. Wir möchten **12** Podocephalol nennen.

Die oberirdischen Teile von *Z. phyllocephala* (Hemsl.) Staad. et Steyer enthalten neben **3** und Germacren D (**14**) mehrere Diterpene, die z. T. schwer trennbar sind. Offensichtlich handelt es sich in allen Fällen um Derivate des Sandaracopimar-8(14),15-diens, wie ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit denen bekannter Vertreter dieser Gruppe erkennen läßt⁶⁾. Eingehende NMR-spektroskopische Untersuchungen sind jedoch notwendig, um die Stellung der O-Funktionen und die Stereochemie der Verbindungen zu klären. Bei dem einzigen Alkohol muß es sich um das 7α -Hydroxy-Derivat handeln. Das 7-H-Signal erscheint als verbreitertes Doppeldublett bei $\delta = 4.22$ mit einer Kopplung von jeweils 2 Hz. Entkopplungsexperimente zeigen, daß das 7-H eine zusätzliche kleine allylische Kopplung mit einem olefinischen Wasserstoff aufweist, der als verbreitertes Singulett bei $\delta = 5.52$ erscheint, das seinerseits ebenfalls allylisch mit einem verbreiterten Doppeldublett bei $\delta = 2.13$ koppelt. Dieses Signal muß dem 9α -H zugeordnet werden. Alle Daten sind am besten mit der Konstitution **15** vereinbar. Auch die beobachteten Verschiebungen nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ sind gut mit dieser Konstitution vereinbar. Die Stereochemie der Ringverknüpfungen folgt aus den beobachteten Verschiebungen der Methylsingulets, wie eine genaue Analyse anhand von Dreiding-Modellen erkennen läßt. Ebenso bestätigt das Spektrum des nach Acetylierung erhaltenen Acetats **16** diese Annahme, sowohl das Signal für 7β -H als auch das für 14-H werden deutlich zu tieferen Feldern verschoben.

Die übrigen Verbindungen enthalten alle mehrere O-Funktionen, deren Stellung in den meisten Fällen eindeutig aus den NMR-Spektren zu entnehmen ist. Lediglich die Frage, ob in bestimmten Verbindungen eine O-Funktion an C-1 oder C-3 steht, ist schwierig zu entscheiden. Dieses Problem läßt sich jedoch eindeutig klären in den Diterpenen, die in 11α -Position eine O-Funktion tragen, wie am Beispiel eines Diacetoxysandaracopimardiens gezeigt sei. Im NMR-Spektrum dieser Verbindung ist ein ddd bei $\delta = 5.34$ ($J = 9.5, 5$ und 4.5 Hz) nur einem 11β -H zuzuordnen, das jedoch mit 9α -H eine Kopplung von nur 5 Hz aufweist. Betrachtungen an Dreiding-Modellen lassen vermuten, daß der Cyclohexen-Ring eine Konformation einnimmt, die zu einer deutlichen Veränderung des Winkels zwischen 9α - und 11β -H führt, die auf die sterischen Behinderungen der Substituenten zurückzuführen sein muß. Die zweite O-Acetat-Gruppe kann nur an C-1 oder C-3 stehen, man beobachtet nämlich ein Doppeldublett bei $\delta = 4.74$ ($J = 10$ und 5 Hz) für das entsprechende Proton. Zur Entscheidung dieser Frage haben wir das Diacetat mit Alanat in das Diol und anschließend in das Acetonid übergeführt. Daraus folgt, daß die zweite O-Acetat-Gruppe an C-1 stehen muß und damit dem Naturstoff die Konstitution **17** zukommt. Das NMR-Spektrum des Acetonids **25** bestätigt noch einmal die angenommene Konfiguration an C-9 und C-11. Die jetzt sehr viel starrere Anordnung ergibt eine Kopplung $J_{9,11}$ von 12 Hz. Wichtig für die Konfiguration sind auch die klar erkennbaren Kopplungen für 7α - und 7β -H, die nur mit der angegebenen Konfiguration und nicht mit derjenigen, bei der die Anordnungen an C-9 und C-11 vertauscht sind, vereinbar

⁶⁾ F. Bohlmann, G. Weickgenannt und C. Zdero, Chem. Ber. **106**, 826 (1973).

Tab. 2. ¹H-NMR-Signale von 15–27 (δ-Werte, 270 MHz, TMS als innerer Standard, CDCl₃)

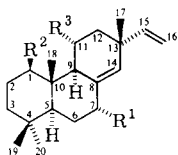
	15	16	17	18	19	20	21
1α-H			dd 4.74	m 3.64	dd 3.53	dd 4.77	dd 4.71
7-H	dd(br) 4.22	dd(br) 5.33	ddd 2.34 m 1.95	ddd 2.32 dd(br) 1.99	dd(br) 5.31	dd(br) 5.35	dd(br) 4.17
9α-H	dd(br) 2.13	dd(br) 2.01	d(br) 2.13	d(br) 1.86	ddd 2.21	d(br) 2.45	dd(br) 2.36
11α-H			ddd 5.34	m 4.2		ddd 5.32	
14-H	s(br) 5.52	s(br) 5.65	s(br) 5.34	s(br) 5.31	s(br) 5.70	s(br) 5.80	s(br) 5.58
15-H	dd 5.80	dd 5.75	dd 5.80	dd 5.81	dd 5.76	dd 5.77	dd 5.79
16-H	dd 4.95	dd 4.91	dd 4.94	dd 4.98	dd 4.92	dd 4.95	dd 4.96
16'-H	dd 4.93	dd 4.91	dd 4.89	dd 4.92	dd 4.91	dd 4.92	dd 4.93
17-H	s 1.07	s 1.05	s 1.12	s 1.09	s 1.06	s 1.12	s 1.07
18- bis 20-H	s 0.93 s 0.88 s 0.80	s 0.85 s 0.85 s 0.81	s 1.01 s 0.90 s 0.86	s 0.89 s 0.89 s 0.86	s 0.84 s 0.83 s 0.83	s 1.05 s 0.85 s 0.84	s 0.93 s 0.92 s 0.88
OAc	—	s 2.02	s 2.03 s 1.94	—	s 2.01	s 2.05 s 2.03 s 1.94	s 2.05

Tab. 2 (Fortsetzung)

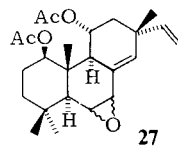
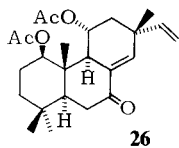
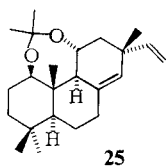
	22	23	24	25	26	27
1 α -H	dd	dd	dd	dd	dd	dd
6 α -H					dd	dd
6 β -H					dd	dd
7-H	dd(br)	dd(br)	dd(br)	ddd	—	d
9 α -H	ddd	dd	d(br)	ddd(br)	dd	d(br)
11 α -H		ddd	ddd	ddd	ddd	ddd
14-H	dd	s(br)	s(br)	s(br)	dd	s(br)
15-H	dd	dd	dd	dd	dd	dd
16-H	dd	dd	dd	dd	dd	dd
16'-H	dd	dd	dd	dd	dd	dd
17-H	s	s	s	s	s	s
18- bis 20-H	s	s	s	s	s	s
OAc	—	s	s	s	s	s
		1.13	1.10	1.10	1.19	1.19
	0.91	0.98	1.02	0.89	1.00	1.10
	0.86	0.92	0.86	0.86	0.91	0.99
	0.83	0.86	0.84	0.86	0.88	0.96
		2.02	2.04	1.38	2.00	1.97
		1.94		1.36	1.98	1.95
				(Acetonid-CH ₃)		

J (Hz): 1 α ,2 β = 9.5–11; 1 α ,2 α = 4.5–6; 6 α ,7 β = 2–3; 7 β ,14 = 1.5; 9 α ,14 = 1; 11 β ,12 α = 9–12; 11 β ,12 β = 4–5; 15,16 c = 10; 15,16 r = 17; 16,16' = 1.5; 9 α ,11 β = 7–8 (bei 15, 16, 18, 19, 21, 22, 26 und 27); 5 (bei 17, 20, 23, 24), 12 (bei 25); 9 α ,11 α = 8 (bei 15, 16), 10 (bei 21, 22); bei 26: 5 α ,6 α = 6.5; 5 α ,6 β = 12; 6 α ,6 β = 19; bei 17 und 25: 6 α ,7 α = 7; 6 α ,7 β = 2; 6 β ,7 α = 14; 6 β ,7 β = 5; 7 α ,7 β = 14.5; bei 27: 5 α ,6 = 2; 6,7 = 4; Δ -Werte [ca. 0.15 Äquivalente Eufodol₃] bei 15: 7 β -H 1.67; 9 α -H 0.95; 14-H 0.64; 17-H 0.20; 18- bis 20-H 0.31, 0.30 und 0.27; bei 27: 1 α -H 0.90; 6-H 0.40; 7-H 0.54; 9 α -H 0.54; 11 β -H 0.87; 14-H 0.15; CH₃ 0.20, 0.05, 0.07, 0.12.

sind (s. Tab. 2). Nach Klärung dieser Problematik ist die Konstitutionszuordnung der übrigen Diterpene mit Hilfe ihrer NMR-Spektren eindeutig möglich, wobei z. T. auch andere Lösungsmittel benutzt wurden, um überlagerte Signale zu identifizieren. Es handelt sich um die Verbindungen **18**–**24**, **26** und **27** (s. Tab. 2). Die absoluten Konfigurationen sind nicht streng bewiesen, die beobachteten optischen Rotationen lassen jedoch den Schluß zu, daß sie den angegebenen entsprechen und damit der des Sandaracopimar-15-en-ols⁶⁾. Die Stereochemie des Epoxids bei **27** ist nicht gesichert, die Verschiebungen mit Eu(fod)₃ sprechen für ein α -Epoxid.



	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
R ¹	OH	OAc	H	H	OAc	OAc	OH	OH	OH	OAc
R ²	H	H	OAc	OH	OH	OAc	OAc	OH	OAc	OH
R ³	H	H	OAc	OH	H	OAc	H	H	OAc	OH

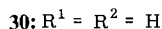
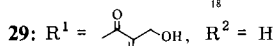
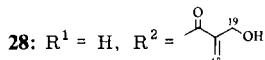
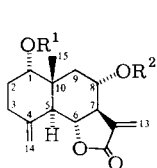


Schließlich isoliert man noch zwei isomere Lactone mit der Summenformel C₁₉H₂₄O₆ sowie ein Diol der Summenformel C₁₅H₂₀O₄. Eine eingehende NMR-spektroskopische Untersuchung führt zu den Konstitutionen **28**–**30**.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten von **28**–**30** (δ -Werte, CDCl₃, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

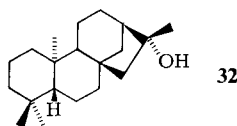
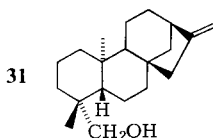
	28		29		30	
1 β -H	s(br)	3.51	dd	4.81	dd	3.50
2 α -H	ddd(br)	1.70	m	1.90	m	1.64
2 β -H	ddd(br)	1.94	ddd	1.89	ddd	1.92
3 α -H	ddd	2.44	} m	2.25	ddd	2.42
3 β -H	dd(br)	2.18			dd	1.70
5 α -H	d(br)	2.90	d(br)	2.80	d(br)	2.85
6 β -H	dd	4.14	dd	4.03	dd	4.03
7 α -H	dddd	2.96	dddd	2.61	dddd	2.63
8 β -H	ddd	5.31	ddd	4.11	ddd	4.11
9 α -H	dd	2.11	dd	1.65	dd	2.05
9 β -H	dd	1.92	dd	1.70	dd	1.70
13-H	d	5.56	d	5.99	d	5.99
13-H	d	6.15	d	6.18	d	6.18
14-H	s(br)	5.02	s(br)	5.04	s(br)	4.99
14-H	s(br)	4.87	s(br)	4.91	s(br)	4.85
15-H	s	0.95	s	0.96	s	0.86
18-H	s(br)	6.31	s(br)	6.33	—	—
18-H	s(br)	5.94	s(br)	5.92	—	—
19-H	s(br)	4.37	s(br)	4.38	—	—

J (Hz): 1 β ,2 α = 1 β ,2 β = 2; 2 α ,2 β = 15; 2 α ,3 α = 6; 2 α ,3 β = 1.5; 2 β ,3 α = 14; 2 β ,3 β = 5; 3 α ,3 β = 14; 5 α ,6 β = 11; 6 β ,7 α = 11; 7 α ,8 β = 11; 7 α ,13 = 3; 8 β ,9 α = 11; 8 β ,9 β = 4.5; 9 α ,9 β = 12.5.



Wie man aus Tab. 3 entnehmen kann, ist die Zuordnung aller Signale möglich, sie wurde durch systematische Entkopplungen gesichert. Die kleinen Kopplungen bei 1-H und der Deshielding-Effekt auf die axialen Wasserstoffe an C-3 und C-9 sind nur mit einer axialen Stellung der O-Funktion an C-1 vereinbar, während die an C-8 äquatorial angeordnet sein muß (zwei axial-axial-Kopplungen). Das Signal für 6-H zeigt, daß ein *trans*-Lacton vorliegen muß. Es handelt sich also um Derivate des Cyclocostunolids.

Die Wurzeln von *Steiractinia sodiroi* (Hieron.) Blake enthalten ebenfalls 2, β -Pinen und die Diterpene 4, 5, 31 und 32, während die oberirdischen Teile nur 14 ergaben. Kauren-Derivate haben wir auch aus einer *Perymenium*-Art isoliert³⁾.



Überblickt man die bisher vorliegenden Ergebnisse über die Inhaltsstoffe von Vertretern der dritten Gruppe der Subtribus *Verbesininae*, so erkennt man, daß offenbar neben 1 und 2 Diterpene typisch sind, die sich jedoch von verschiedenen Grundtypen ableiten. Die bisher isolierten Sesquiterpenlactone gehören ebenfalls verschiedenen Reihen an. Von chemotaxonomischer Sicht wird also die Abgrenzung dieser Gruppe von den übrigen Gruppen der Subtribus *Verbesininae* nicht gestützt, zumal Diterpene in der ganzen Tribus *Heliantheae* recht häufig anzutreffen sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. R. M. King, Smithsonian Institution Washington, und Prof. Dr. T. Mabry, Univ. of Texas, für das Pflanzenmaterial.

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9, CCl_4 . – 1H -NMR: Bruker WH 270, δ -Werte, TMS als innerer Standard. – MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. – Optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, $CHCl_3$.

Die lufttrockenen Pflanzenteile extrahierte man bei Raumtemp. mit Ether/Petrolether (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch Säulenchromatographie (SiO_2 , Akt.-St. II) und anschließend weiter durch Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO_2 , GF 254). Als Laufmittel dienten Ether/Petrolether (30–60°C) (= E/PE)-Gemische. Die isolierten Substanzen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben. Bereits bekannte Verbindungen identifizierte man durch Vergleich ihrer IR- und NMR-Spektren.

Zexmenia hispida A. Gray (gesammelt im Juli 1972 in Texas von Frau Dr. R. Jente): 360 g Wurzeln ergaben 400 mg 3, 10 mg 1, 2 mg 2, 2 g 4 und 1 g 5.

Lasianthaea podocephala (A. Gray) K. Becker (Dr. Becker, Dept. of Botany, Univ. of Texas at Austin, Herbar Nr. 76/44): 15 g Wurzeln lieferten 4 mg **7**, 7 mg **9**, 4 mg **8**, 6 mg **10** (E/PE 1:10), 18 mg **12** (E/PE 1:10), 125 mg **4**, 11 mg **6** und 140 mg **5**. **10** konnte erst nach Acetylierung mit Acetanhydrid (1 h bei 70°C) rein erhalten werden (DC: E/PE 1:10).

Zexmenia phyllocephala (Hemsl.) Staad. et Steyer (Dr. R. M. King, in Guatemala gesammelt, Herbar Nr. 7091): 50 g oberirdische Teile ergaben 5 mg **14**, 50 mg **3**, 81 mg **15** (E/PE 1:10), 44 mg **17** (E/PE 1:10), 6 mg **19** (E/PE 1:4), 15 mg **27** (E/PE 1:3), 5 mg **20** (E/PE 1:3), 11 mg **26** (E/PE 1:3), 5 mg **21** (E/PE 1:2), 36 mg **22** (E/PE 1:1), 161 mg **23** (E/PE 1:1), 43 mg **18** (E/PE 1:1), 8 mg **24** (100% E), 49 mg **28** (E/CH₃OH 20:1), 8 mg **29** (E/CH₃OH 20:1), 6 mg **30** (E/CH₃OH 20:1).

Steiractinia sodiroi (Hieron.) Blake (Dr. R. M. King, in Ecuador gesammelt, Herbar Nr. 6916): 120 g Wurzeln ergaben 100 mg β-Pinen, 1 mg **2**, 500 mg **4** und **5** (Verhältnis ca. 2:1), 40 mg **31** und 20 mg **32**. 80 g oberirdische Teile lieferten 15 mg **14**.

1-Acetoxycurcumen (**11**): Farbloses Öl. – IR: OAc 1760, 1200; Aromat 1500 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 260.1779 (35%) (ber. für C₁₇H₂₄O₂ 260.1776); – Keten 218 (35); – *C₆H₁₁ 135 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\lambda} = \frac{589}{-11} \quad \frac{578}{-12} \quad \frac{546}{-14} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-27.5^\circ} \quad (c = 0.45)$$

Podocephalol (**12**): Farbloses Öl. – IR: OH 3600; Aromat 1610, 1500 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 218.1636 (60%) (ber. für C₁₅H₂₂O 218.1653); – *CH₃ 203 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\lambda} = \frac{589}{+10.6} \quad \frac{578}{+11.5} \quad \frac{546}{+13.6} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+35.0^\circ} \quad (c = 0.75)$$

10 mg **12** erwärmte man in 1 ml Acetanhydrid 1 h auf 70°C. Nach Eindampfen i. Vak. reinigte man durch DC (E/PE 1:10) und erhielt 10 mg **13**, farbloses Öl. – IR: OAc 1760, 1210; Aromat 1620 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 260 (25%); – Keten 218 (78); – *CH₃ 203 (100).

7α-Hydroxysandaracopimar-8(14),15-dien (**15**): Farbloses Öl. – IR: OH 3605; C=C 1630, 910 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 288.2453 (100%) (ber. für C₂₀H₃₂O 288.2453); – H₂O 270 (17); – *CH₃ 255 (37).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\lambda} = \frac{589}{-69.1} \quad \frac{578}{-72.4} \quad \frac{546 \text{ nm}}{-83.5^\circ} \quad (c = 2.37)$$

12 mg **15** erwärmte man in 1 ml Acetanhydrid 1 h auf 70°C. Nach DC (E/PE 1:10) erhielt man 10 mg **16**, farbloses Öl. – IR: OAc 1730, 1240; C=C 1640, 930 cm⁻¹. – MS: M⁺ – Keten m/e = 288 (27); – H₂O 270 (44); – *CH₃ 255 (100).

1β,11α-Diacetoxyandaracopimar-8(14),15-dien (**17**): Farbloses Öl. – IR: OAc 1730, 1250; C=C 1635, 910 cm⁻¹. – MS: M⁺ – HOAc m/e = 328 (100%) (ber. für C₂₂H₃₂O₂ 328.2402); – *CH₃ 313 (5); – 2 HOAc 268 (15).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\lambda} = \frac{589}{-75.4} \quad \frac{578}{-78.6} \quad \frac{546}{-89.9} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-157.0^\circ} \quad (c = 1.73)$$

30 mg **17** in 2 ml absol. Ether versetzte man mit 20 mg LiAlH₄. Nach Zersetzen mit verd. Schwefelsäure nahm man in Ether auf. Man erhielt 22 mg **18** (DC: E/PE 1:1), identisch mit natürlichem Material.

22 mg **18** in 2 ml Aceton ließ man mit 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure 12 h bei Raumtemperatur stehen. Nach DC (E/PE 1:10) erhielt man 20 mg **25**, farbloses Öl. – IR: CH=CH₂ 3090, 1630, 910 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 344.2713 (20%) (ber. für C₂₃H₃₆O₂ 344.2715); – *CH₃ 329 (25); – 286 (100); – *CH₃ 271 (58).

1β,11α-Dihydroxysandaracopimar-8(14),15-dien (18): Farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 186–188°C. – IR: OH 3600; C=C 1635, 920 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 304.2399 (16%) (ber. für C₂₀H₃₂O₂ 304.2402); – H₂O 286 (100); – ¹³CH₃ 271 (72).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\lambda} = \frac{589}{-20} \quad \frac{578}{-21} \quad \frac{546}{-24} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-45^\circ} \quad (c = 1.42)$$

7α-Acetoxy-1β-hydroxysandaracopimar-8(14),15-dien (19): Farbloses Öl. – IR: OH 3620; OAc 1735, 1245; C=C 1640, 920 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 346.2496 (1%) (ber. für C₂₂H₃₄O₃ 346.2508); – Keten 304 (26%); – H₂O 286 (19); – ¹³CH₃ 271 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\lambda} = \frac{589}{-6.3} \quad \frac{578}{-6.6} \quad \frac{546}{-7.8} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-14.0^\circ} \quad (c = 0.6)$$

1β,7α,11α-Triacetoxysandaracopimar-8(14),15-dien (20): Farbloses Öl. – IR: OAc 1730, 1250, 1235; C=C 1635, 920 cm⁻¹. – MS: M⁺ – 2HOAc m/e = 326.2246 (13%) (ber. für C₂₂H₃₀O₂ 326.2246); – HOAc 266 (45); – ¹³CH₃ 251 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\lambda} = \frac{589}{-53} \quad \frac{578}{-56} \quad \frac{546}{-64} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-110^\circ} \quad (c = 0.49)$$

1β-Acetoxy-7α-hydroxysandaracopimar-8(14),15-dien (21): Farbloses Öl. – IR: OH 3600; OAc 1735, 1240; C=C 1630, 915 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 346.2508 (24%) (ber. für C₂₂H₃₄O₃ 346.2508); – HOAc 286 (35); – H₂O 268 (100); – ¹³CH₃ 253 (75).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\lambda} = \frac{589}{-30} \quad \frac{578}{-31} \quad \frac{546}{-35} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-69^\circ} \quad (c = 0.15)$$

1β,7α-Dihydroxysandaracopimar-8(14),15-dien (22): Farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 116°C. – IR: OH 3600; C=C 1630, 920 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 304.2412 (100%) (ber. für C₂₀H₃₂O₂ 304.2407); – H₂O 286 (63); – ¹³CH₃ 271 (28).

1β,11α-Diacetoxy-7α-hydroxysandaracopimar-8(14),15-dien (23): Farbloses Öl. – IR: OH 3605; OAc 1730, 1250; C=C 1635, 915 cm⁻¹. – MS: M⁺ – HOAc m/e = 344.2349 (100%) (ber. für C₂₂H₃₂O₃ 344.2351); – HOAc 184 (28); – ¹³CH₃ 269 (30); – H₂O 251 (50).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\lambda} = \frac{589}{-101} \quad \frac{578}{-106} \quad \frac{546}{-121} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-214^\circ} \quad (c = 3.35)$$

7α-Acetoxy-1β,11α-dihydroxysandaracopimar-8(14),15-dien (24): Farbloses Öl. – IR: OH 3600; OAc 1720, 1250; C=C 1630, 920 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 344.2346 (22%) (ber. für C₂₂H₃₂O₃ 344.2351); – Keten 302 (95); – H₂O 284 (100); – ¹³CH₃ 269 (75).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\lambda} = \frac{589}{-37} \quad \frac{578}{-38} \quad \frac{546}{-44} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-80^\circ} \quad (c = 0.73)$$

1β,11α-Diacetoxy-7-oxosandaracopimar-8(14),15-dien (26): Farblose Kristalle, Schmp. 187°C. – IR: OAc 1735, 1250; C=O 1690; C=C 1620 cm⁻¹. – MS: M⁺ – HOAc m/e = 342.2197 (100%) (ber. für C₂₂H₃₀O₃ 342.2195); – ¹³CH₃ 327 (55); – HOAc 282 (45).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\lambda} = \frac{589}{-54} \quad \frac{578}{-56} \quad \frac{546}{-65} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-120^\circ} \quad (c = 1.02)$$

1β,11α-Diacetoxy-6,7-epoxysandaracopimar-8(14),15-dien (27): Farbloses Öl. – IR: OAc 1735, 1245; C=C 1635, 920 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 402.2397 (1%) (ber. für C₂₄H₃₄O₅ 402.2406); – HOAc 342 (100); – Keten 300 (18); – H₂O 282 (40); – ¹³CH₃ 267 (75).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\lambda} = \frac{589}{-108} \quad \frac{578}{-113} \quad \frac{546}{-129} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-222^\circ} \quad (c = 1.5)$$

1α-Hydroxy-8α-[2-(hydroxymethyl)acryloyloxy]cyclocostunolid (28): Farbloses Öl. – IR (CHCl₃): OH 3620, 3350–3550; Methylenlacton 1770, 1650; C=CCO₂R 1715, 1630 cm⁻¹. – MS: M⁺ – C₄H₆O₃ *m/e* = 246.1254 (22%) (ber. für C₁₅H₁₈O₃ 246.1252); – H₂O 228 (100); – ·CH₃ 213 (39); C₄H₅O₂⁺ 85 (71).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\text{D}} = \frac{589}{+226} \quad \frac{578}{+235} \quad \frac{546 \text{ nm}}{+263^\circ} \quad (c = 2.63)$$

8α-Hydroxy-1α-[2-(hydroxymethyl)acryloyloxy]cyclocostunolid (29): Farbloses Öl. – IR (CHCl₃): 3620; 3400–3550; Methylenlacton 1770, 1660; C=CCO₂R 1715, 1640 cm⁻¹. – MS: M⁺ – C₄H₆O₃ *m/e* = 246.1254 (88%) (ber. für C₁₅H₁₈O₃ 246.1252); – H₂O 228 (69); – ·CH₃ 213 (27); C₄H₅O₂⁺ 85 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\text{D}} = \frac{589}{+148} \quad \frac{578}{+155} \quad \frac{546}{+176} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+290^\circ} \quad (c = 0.82)$$

1α,8α-Dihydroxycyclocostunolid (30): Farblose Kristalle, Schmp. 202–204°C. – IR (CHCl₃): OH 3600, 3300–3550; Methylenlacton 1760, 1650 cm⁻¹. – MS: M⁺ – H₂O *m/e* = 246.1258 (100%) (ber. für C₁₅H₁₈O₃ 246.1257); – H₂O 228 (41); – ·CH₃ 213 (55).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\text{D}} = \frac{589}{+206} \quad \frac{578}{+216} \quad \frac{546}{+245} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+416} \quad (c = 0.57)$$

[180/77]