

aus MeOH 69 mg vom Schmp. 168–172°,  $[\alpha]_D^{20}$  –20,0° (CHCl<sub>3</sub>;  $c$  = 0,80) und  $R_f$  = 0,31 (DC wie oben) [Lit. [6] Schmp. 176°,  $[\alpha]_D$  –19° (CHCl<sub>3</sub>)]. IR-Spektrum (nujol): 3500 und 3232 cm<sup>-1</sup>; MS (100 eV):  $m/e$  = 398 (M<sup>+</sup>, gel. 398,3532, ber. für C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O 398,3548), 383 (M–Me), 355 [M–CH(Me)<sub>2</sub>], 337 [M–CH(Me)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O], 300 (Bindungsbruch zwischen C-20 und C-22, –H [3]), 273 (Abspaltung der Seitenkette), 271 (gef. 271,2061, ber. für C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O 271,2062, intensivster Peak, Verlust der Seitenkette und von 2 H [3]), 255 (gef. 255,2105, ber. für C<sub>16</sub>H<sub>27</sub> 255,2113, Abspaltung von Seitenkette und H<sub>2</sub>O), 246 (Verlust von C-16, C-17 und Seitenkette [8], vgl. Ketonfragment bei  $m/e$  = 244); <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 0,60 (s, 18-H<sub>3</sub>), 0,84 (s, 19-H<sub>3</sub>), 0,88 (d,  $J$  7 Hz), 0,96 (d,  $J$  9 Hz), 1,06 (d,  $J$  6 Hz), 3,75 (m, 3-H), 5,20 ppm (m, 7-H, 22-H, 23-H).

*Oxidation von Ergosta-7,22-dien-3 $\beta$ -ol.* 178 mg Sterin wurden mit 178 mg CrO<sub>3</sub> in 18 ml Pyridin 24 Stdn. stehengelassen. Nach Zugabe von 60 mg CrO<sub>3</sub> in 6 ml Pyridin ließ man erneut 24 Stdn. reagieren. Nach Versetzen mit Wasser, Ätherextraktion und Chromatographie erhielt man 50 mg *Ergosta-7,22-dien-3-on*, nach DC, Schmp.,  $[\alpha]_D$  und IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) mit dem aus dem Pilz isolierten Keton identisch.

*Anmerkung*—Frau H. Ripperger danken wir für Hilfe beim Sammeln der Pilze, Frau E.-M. Schneider für Unterstützung bei der chemischen Arbeit.

#### LITERATUR

1. Pettit, G. R. und Knight, J. C. (1962) *J. Org. Chem.* **27**, 2696.
2. Strigina, L. I., Elkin, Yu. N. und Elyakov, G. B. (1971) *Phytochemistry* **10**, 2361.
3. Wyllie, S. G. und Djerassi, C. (1968) *J. Org. Chem.* **33**, 305.
4. Clark-Lewis, J. W. und Dainis, I. (1967) *Australian J. Chem.* **20**, 1961.
5. Bhacca, N. S. und Williams, D. H. (1964) *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Illustrations from the Steroid Field*, Holden-Day, San Francisco.
6. Barton, D. H. R. und Cox, J. D. (1948) *J. Chem. Soc.* 1354.
7. Kobayashi, M., Tsuru, R., Todo, K. und Mitsunashi, H. (1973) *Tetrahedron* **29**, 1193.
8. Vulfson, N. S. und Zaikin, V. G. (1973) *Usp. Khim.* **42**, 1379.

*Phytochemistry*, 1975, Vol. 14, pp. 2298–2299. Pergamon Press. Printed in England.

## ISOLIERUNG VON DIACETOXYSCIRPENOL AUS *FUSARIUM SOLANI* VAR. *COERULEUM*

HELMUT RIPPERGER und KARLHEINZ SEIFERT

Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin der Akademie der Wissenschaften der DDR, Halle (Saale)

und

AXEL RÖMER und JÜRGEN RULLKÖTTER

Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln, BRD

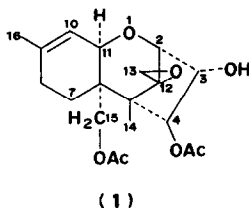
(Received 17 March 1975)

**Key Word Index**—*Fusarium solani* var. *coeruleum*; Tuberculariaceae; Hyphomycetes; fungi imperfecti; diacetoxyscirpenol.

*Pflanze.* *Fusarium solani* Sacc. var. *coeruleum* Booth (comb. nov.), Kollektion des Instituts für Getreideforschung Bernburg-Hadmersleben der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, Bernburg-Strenzfeld. *Bisherige Untersuchungen.* Über sechs Stämme von *Fusarium solani* [1].

*Jetziges Arbeit.* Aus dem Kulturmedium von *Fusarium solani* var. *coeruleum* wurde das Sesquiterpen Diacetoxyscirpenol (**1**) [2,3], isoliert und auf Grund von Schmelzpunkt, spezifischer Drehung, IR sowie mit Hilfe der NMR- und

hochauflösenden MS identifiziert. Diterpene vom ent-Kauran-Typ konnten weder aus dem Mycel noch aus dem Kulturfiltrat isoliert werden, während aus dem Mycel von *Fusarium moniliforme* Sheld. nach gleicher Anzucht ent-Kauren und ent-Kauran-16 $\alpha$ -ol extrahiert wurden. Aus dem Mycel von *F. solani* var. *coeruleum* wurden Ergosterin und ein Triterpen vom Schmp. 171–172° und  $[\alpha]_D^{20}$  + 36,1° (CHCl<sub>3</sub>) isoliert, dem nach hochauflösender Massenspektrometrie die empirische Formel C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O zukommt und über dessen Struktur demnächst berichtet wird.



## EXPERIMENTELLES

Der Pilz wurde in einem Nährmedium angezogen, das im l. 50 g D-Glucose, 5 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 1.2 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 1.0 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und 2.0 ml Spurenstofflösung enthielt. Für die Spurenstofflösung wurden 2.2 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 1.0 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 392 mg  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 88 mg  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 72 mg  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 37 mg  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 1 l.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Die Dauer der Kultivierung war 2–5 Tage. Nach Abfiltrieren des Mycels wurde bei pH 1.3–1.4 mit Essigester ausgeschüttelt. Aus 45 l. erhielt man nach Abdestillieren des Essigesters i. Vak. 9.9 g Rückstand, der an Kieselgel (Merck, 0.05–0.2 mm) chromatographiert wurde. Eluiert wurde mit  $\text{CHCl}_3$ ; Kristallisation aus  $\text{EtOH}/\text{Et}_2\text{O}$  ergab 286 mg l vom Schmp. 163–165°,  $[\alpha]_D^{20} -19.3^\circ$  ( $c = 0.76$  in  $\text{CHCl}_3$ ) und  $R_f = 0.32$  [ $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}/\text{HOAc}$  (90:10:5), Nachweis mit einer gesätt. Lösung von  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  in 50 proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ] [Lit. [2]: Schmp. 162–164°,  $[\alpha]_D -27^\circ$  in  $\text{CHCl}_3$ ]. IR (KBr): 1738 (OAc), 1643 ( $\text{C}=\text{C}$ ) und  $1248\text{ cm}^{-1}$  (OAc);  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,

TMS):  $\delta = 0.84$  (s, 14- $\text{H}_3$ ), 1.74 (s, breit 16- $\text{H}_3$ ), 2.05 (s, OAc), 2.14 (s, OAc), 2.77 (d,  $J$  4 Hz, 13-H), 3.05 (d,  $J$  4 Hz, 13-H), 3.27 (d,  $J$  3 Hz, OH, gegen D austauschbar), 3.69 (d,  $J$  5 Hz, 2-H), 3.98 (d,  $J$  13 Hz, 15-H), 4.18 (d, breit, 5 Hz, 11-H), 4.26 (d, 13 Hz, 15-H und m, 3-H), 5.16 (d,  $J$  3 Hz, 4-H) und 5.52 ppm (d, breit,  $J$  5 Hz, 10-H); Entkopplung: 13-H  $\rightarrow$  13-H, 11-H  $\rightarrow$  10-H und 16- $\text{H}_3$ , 3-H  $\rightarrow$  OH, 2-H und 4-H, 4-H  $\rightarrow$  3-H, 10-H  $\rightarrow$  16-H und 11-H; die Zuordnung stimmt mit der in Lit. [2] überein;  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit Verschiebungsreagens  $[\text{Eu}(\text{fod})_3]$ : Die gefundenen Werte befinden sich in Übereinstimmung mit der sterischen Anordnung der Wasserstoffatome in 1.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , TMS): praktisch identisch mit dem in Lit. [4] publizierten Spektrum; Massenspektren: Felddesorption  $m/e = 366$  ( $\text{M}^+$ ); Elektronenstoßionisation kein  $\text{M}^+$ ,  $m/e = 348$  ( $\text{M-H}_2\text{O}$ ), 306 ( $\text{M-AcOH}$ , gef. 306.1468, ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5$  306.1467).

**Anerkennungen**—Frau Dr. I. Focke, Bernburg-Strenzfeld, danken wir für Pilzstämmen, Herrn Dr. D. Erge, Halle, für die Anzucht und Frau E.-M. Schneider, Halle, für Hilfe bei der Isolierung.

## LITERATUR

1. Ueno, Y., Sato, N., Ishii, K., Sakai, K., Tsunoda, H. und Enomoto, M. (1973) *Appl. Microbiol.* **25**, 699.
2. Sigg, H. P., Mauli, R., Flury, E. und Hauser, D. (1965) *Helv. Chim. Acta* **48**, 962.
3. Dawkins, A. W. (1966) *J. Chem. Soc. (C)* 116.
4. Hanson, J. R., Marten, T. und Siverns, M. (1974) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1033.

*Phytochemistry*, 1975, Vol. 14, pp. 2299–2300. Pergamon Press. Printed in England.

DITERPENES FROM *ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA*

JAYR DE PAIVA CAMPELLO and SEBASTIÃO FERREIRA FONSECA

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 1170, Campinas, São Paulo, Brasil

(Received 26 March 1975)

**Key Word Index**—*Araucaria angustifolia*; Araucariaceae; sitosterol; pinoresinol dimethylether; sugiol; agathic, agatholic and imbricatolic acids; diterpenes.

**Plant.** *Araucaria angustifolia* O. Ktze. (*Araucaria brasiliana* A. Rich, pinheiro do Paraná) [1]. **Source.** Widespread throughout southern Brazil, specially in the state of Paraná. **Uses.** Furniture, crates and paper pulp. **Previous work.** On roots [2] and wood [3].

**Present work.** **Bark.** The  $\text{C}_6\text{H}_6$  extract of dried and milled bark was separated into neutral (80.51 g) and acidic (75.23 g) fractions, which were chromatographed on alumina and Si gel columns, re-

spectively. **Neutral.** Besides (a) *sitosterol* (1.07 g), the neutral fraction furnished (b) *pinoresinol dimethylether* [2] (0.37 g), mp 107–109°;  $[\alpha]_D^{25} + 46^\circ$  ( $c$  1,  $\text{CHCl}_3$ ). These substances were identified by direct comparison with authentic samples (IR, PMR, mp and mmp). **Acidic.** Four diterpenes were obtained. (c) *Sugiol* [4] (30 mg), mp 291–293°;  $[\alpha]_D^{25} + 32^\circ$  ( $c$  1,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ), identical in all respects with an authentic sample. (d) *Agathic acid* [5] (2.75 g), mp 201–203°;  $[\alpha]_D^{25} + 64^\circ$  ( $c$  1,