

Tableau 1. Résultats en % de la fraction monoterpènes de l'extrait total

	<i>Conocephalum conicum</i>	<i>Frullania tamarisci</i>	<i>Porella platyphylla</i>
$\alpha$ -pinène	0,1	11,6	3,7
camphène	2,5	8,4	15,0
$\beta$ -pinène		36,0	
sabinène	64,3 [3]		0,7
myrcène	4,2		
$\alpha$ -terpinène	6,0		44,1
limonène	4,7 [3]		4,3
$\beta$ -phellandrène	1,5		14,0
$\gamma$ -terpinène	11,5 [3]		
<i>p</i> -cymène	0,5 [3]		2,9
terpinolène	3,9 [3]		1,0
monoterpènes	0,8	44,0*	14,3†
non identifiés			
% monoterpènes	66,0	2,3	70,0
mono + sesqui.			

[3]: composés précédemment identifiés par IR. \* Les difficultés d'identification sont accrues par la faible teneur de l'essence en monoterpènes. † L'un des deux monoterpènes non identifiés représente 14,2% de la fraction monoterpènes.  $m/e$  93 (100%), 91 (30), 77 (27), 136 ( $M^+$ , 17), 92 (17), 41 (10), 39 (9).

M avec ceux d'échantillons authentiques, obtenus par introduction directe.

Les résultats sont donnés dans le Tableau 1. Il n'a pas été mis en évidence de monoterpènes dans les extraits des deux *Pellia* étudiés.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

GLC: colonne 1/8" x 2 m, 10% Carbowax 20 M/Chromosorb W 60-80 meshes. He 25 ml/min. temp. inject. 200°. Isotherme 70°, 10 min. temp. programmée 70-160° à 3°/mn. Séparateur type Biemann (temp. 200°) couplé à AEI MS 12, temp. source 180° 70 eV. Les principales caractéristiques MS des monoterpènes identifiés sont en accord avec la litt., en part. [6].

#### RÉFÉRENCES

1. Suire, C. (1975) *Rev. Bryol. Lichénol.* **41**, 105.
2. Suire, C. (1970) *Le Botaniste* **53**, 125.
3. Glezizes, M., Pauly, G. et Suire, C. (1972) *Le Botaniste* **55**, 339.
4. Matsuo, A., Nakayama, M. and Hayashi, S. (1974) *Z. Naturforsch.* **29c**, 442.
5. Svensson, L. (1974) *Phytochemistry* **13**, 651.
6. Ryhage, R. and Sydow, E. von (1963) *Acta Chem. Scand.* **17**, 2025.

*Phytochemistry*, 1977, Vol. 16, pp. 285-286, Pergamon Press, Printed in England.

### INHALTSSTOFFE DER *LIABUM*-GRUPPE\*

FERDINAND BOHLMANN, MICHAEL GRENZ und CHRISTA ZDERO

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135 W. Germany

(Eingegangen 28 Juli 1976)

**Key Word Index**—*Ferreyanthus verbascifolius*; *Liabum eggersii*, *L. floribundum*; *Cacosmia rugosa*; *Munnozia polymnoides*; *Philoglossa mimuloides*; Compositae; new guajanolide.

**Pflanzen und Herkunft:** *Ferreyanthus verbascifolius* (HBK) R. et B. (Herbar Nr. 6874, Smithsonian Institution), *Liabum eggersii* Hieron (6949), *L. floribundum* Less. (6875), *Cacosmia rugosa* HBK (6903), *Philoglossa mimuloides* (Hieron) H. R. et J. C. (6881) und *Munnozia polymnoides* (DC.) R. et B wurden von Dr. R. King, Smithsonian Institution, Washington, im Februar 1976 in Ecuador gesammelt.

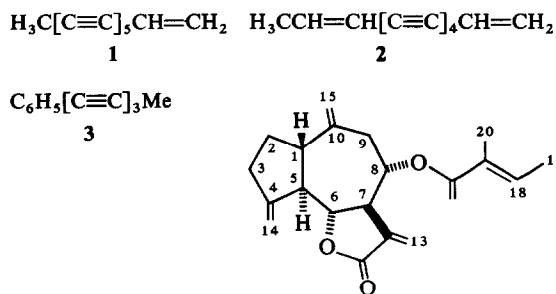
Von botanischen Gesichtspunkten wird die Abtrennung der *Liabum*-Gruppe von der Tribus Senecioneae vorgeschlagen [1]. Es ist daher interessant, ob die Inhaltsstoffe eine derartige Trennung stützen. Bisher ist nichts über die chemischen Verbindungen dieser Gruppe bekannt. Wir haben daher einige in Ecuador heimische Arten untersucht. Die Wurzeln von *Ferreyanthus verbascifolius* enthalten die bekannten Polyine 1-3 [2]. Die oberirdischen Teile liefern dagegen ein neues Sesquiterpenlacton, bei dem es sich nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum um einen Tiglinsäureester eines Guajanolids handeln muß. Systematische  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen führen zu der Konstitution und Konfiguration 4.

#### $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

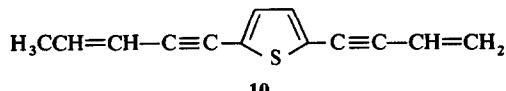
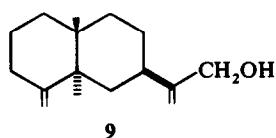
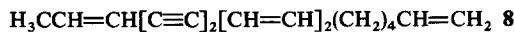
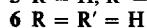
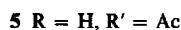
	CDCl <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> 1:1	J (Hz)
1 $\beta$ -H	ddd	3,01	1 $\beta$ ,2 $\alpha$ = 9
2 $\alpha$ -H	m	1,87	1 $\beta$ ,2 $\beta$ = 9
2 $\beta$ -H	m	1,87	1 $\beta$ ,5 $\alpha$ = 9
3 $\alpha$ -H	ddd(br) 2,55		2 $\alpha$ ,2 $\beta$ = 16
3 $\beta$ -H	ddd(br) 2,47	ddd(br) 2,28	2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ = 8
5 $\alpha$ -H	dd(br) 2,83	dd(br) 2,47	2 $\alpha$ ,3 $\beta$ = 8
6 $\beta$ -H	dd	4,05	2 $\beta$ ,3 $\alpha$ = 8
7 $\alpha$ -H	dddd	3,22	2 $\beta$ ,3 $\beta$ ~ 8
8 $\beta$ -H	ddd	5,07	5 $\alpha$ ,6 $\beta$ = 10
9 $\alpha$ -H	dd	2,33	2 $\beta$ ,7 $\alpha$ = 9
9 $\beta$ -H	dd	2,71	7 $\alpha$ ,8 $\beta$ = 9
13-H	d	6,21	7 $\alpha$ ,13 = 3
13-H	d	5,62	8 $\beta$ ,9 $\alpha$ = 5
14-H	s(br)	5,30	8 $\beta$ ,9 $\beta$ = 5
14-H	s(br)	5,11	5,06
15-H	s(br)	5,05	9,9' = 14
15-H	s(br)	4,93	4,85
18-H	qq	6,95	4,77
19-H	dq	1,85	6,88
20-H	dq	1,89	1,60
			1,80

Die Zuordnung wurde durch systematische Entkopplung gesichert.

\* 86. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate', 85. Mitt. Bohlmann, F. und Ehlers, D., vorstehend.



Die Wurzeln von *Munnozia polymnoides* enthalten die Polypine 5-7 [2], während die von *Cacosmia rugosa* neben 2 auch den Kohlenwasserstoff 8 liefern. Die Wurzeln von *Liabum floribundum* ergeben kleine Mengen von 1 und 2, die wir ebenfalls aus den Wurzeln von *L. eggersii* isolieren konnten. [3] Daneben enthalten die Wurzeln noch ein Gemisch von Sesquiterpenkohlenwasserstoffen sowie ein neues Sesquiterpenacetat der Summenformel  $C_{17}H_{26}O_2$ , dessen Struktur jedoch noch nicht geklärt werden konnte. Die oberirdischen Teile enthalten Costol (9).



Die Wurzeln von *Phloglossa mimuloides* enthalten 2, 5. und 6 sowie das von 2 abgeleitete Thiophenderivat 10.

Die bisher aus Vertretern der *Liabum*-Gruppe isolierten Inhaltsstoffe weichen deutlich von den der eigentlichen Tribus *Senecioneae* ab, so daß eine Abtrennung durchaus gerechtfertigt ist. Chemisch ist eine

gewisse Verwandschaft mit der Tribus *Heliantheae* zu erkennen. Besonders das Vorkommen von 3 ist bisher nur in dieser Tribus beobachtet worden [2].

## EXPERIMENTELLES

Die lufttrockenen Pflanzenteile extrahierte man bei RT mit Ether-Petrolether (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und dann durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether-Petrolether (30–60°) (= E-PE)-Gemische.

*Ferreyanthus verbascifolius*. 175 g Wurzeln lieferten 0,5 mg 1, 0,1 mg 2 und 15 mg 3. 145 g oberirdischer Teile ergaben 15 mg 4 (E-PE 1:1).

*Liabum eggersii*. 105 g Wurzeln lieferten 1 mg 1, 3 mg 2, ca. 100 mg  $C_{11}H_{26}O_2$  (Struktur des Acetats nicht geklärt) und 80 mg eines komplexen Gemisches von  $C_{15}H_{24}$ . 45 g oberirdischer Teile ergaben 15 mg 9.

**Liabum floribundum.** 40 g Wurzeln ergaben 1 mg 1 und 0,1 mg 2. 43 g oberirdischer Teile ergaben keine definierten Verbindungen.

*Cacosmia rugosa* HBK. 105 g Wurzeln lieferten 0,1 mg 2 und 1 mg 8.

*Munnozia polymnoides* (DC.) R. et B. 160 g Wurzeln ergaben 1 mg 5, 1 mg 7 und 1 mg 6. Die oberirdischen Teile lieferten keine definierten Verbindungen.

*Philoglossa mimuloides*. 43 g Wurzeln ergaben ca 0,5 mg 2, 0,5 mg 10, 1 mg 5 und 1 mg 6.

*Ferreyanthus lacton* (4). Farblose Kristalle aus E-PE Schmp. 98,5°. IR:  $\gamma$ -Lacton 1775; C=CCO<sub>2</sub>R 1710, 1650; C=CH<sub>2</sub> 3080, 905 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 328.167 (0,7%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> 328.167); —C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 228 (12); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100); 83—CO 55 (68).

$$[\alpha]_{24^\circ}^{\lambda} = \frac{589\ 578\ 546\ 436\ 365 \text{ nm}}{+113 +119 +135 +232 +370^\circ} (c = 0,79, \text{CHCl}_3)$$

**Anerkennung**—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. R. King für die Beschaffung des Pflanzenmaterials.

## LITERATUR

1. Nordenstam, B. (1977) In *Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harbourne, J. B. and Turner, B. L., eds.) in press.
  2. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*, Academic Press, London.
  3. Anmerk beid Korr.: *Liabum bourgeani*. Hieron. (Dr. King, Guatemala) enthält neben 1 und 2 Costunolid, Costus lactone und Germacren D.

## JACOUNAMIC ACID, A NEW TRITERPENE ESTER FROM JACARANDA CAUCANA

M. OGURA, G. A. CORDELL and N. R. FARNSWORTH

Department of Pharmacognosy and Pharmacology, College of Pharmacy, University of Illinois at the Medical Center, Chicago, IL 60612, U.S.A.

(Revised received 5 July 1976)

**Key Word Index**—*Jacaranda caucana*; Bignoniaceae; triterpene; jacoumaric acid.

**Abstract**—Jacoumaric acid isolated from *Jacaranda caucana* is shown to be  $2\alpha$ -hydroxy- $3\beta$ -trans-*p*-coumaryloxyurs-12-en-28-oic acid.