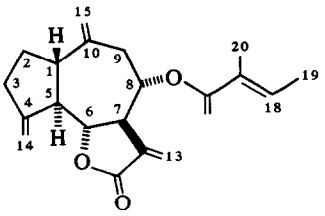
$H_3C[C{\equiv}C]_5CH{=}CH_2$ **1** $H_3CCH{=}CH[C{\equiv}C]_4CH{=}CH_2$ **2**

$C_6H_5[C{\equiv}C]_3Me$ **3**

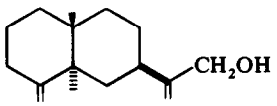


Die Wurzeln von *Munnozia polymnoides* enthalten die Polyine **5–7** [2], während die von *Cacosmia rugosa* neben **2** auch den Kohlenwasserstoff **8** liefern. Die Wurzeln von *Liabum floribundum* ergeben kleine Mengen von **1** und **2**, die wir ebenfalls aus den Wurzeln von *L. eggersii* isolieren 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**).

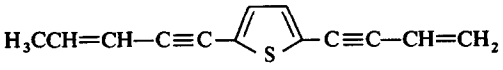
$H_3CCH{=}CH[C{\equiv}C]_2[CH{=}CH]_2\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2OR'$

5 R = H, R′ = Ac
6 R = R′ = H
7 R = OAc, R′ = Ac

$H_3CCH{=}CH[C{\equiv}C]_2[CH{=}CH]_2(CH_2)_4CH{=}CH_2$ **8**



9



10

Die Wurzeln von *Philoglossa 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 Either–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 leiferten 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 $C_{17}H_{26}O_2$ (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**.

Ferreyanthuslacton (**4**). Farblose Kristalle aus E–PE Schmp. 98,5°. *IR*: γ-Lacton 1775; $C{=}CCO_2R$ 1710, 1650; $C{=}CH_2$ 3080, 905 cm^{-1}. *MS*: M^+ *m/e* 328.167 (0,7%) (ber. für $C_{20}H_{24}O_4$ 328.167); $-C_4H_7CO_2H$ 228 (12); $C_4H_7CO^+$ 83 (100); 83—CO 55 (68).

$$[\alpha]_{24°}^{\lambda} = \frac{589\ 578\ 546\ 436\ 365\ \text{nm}}{+113\ +119\ +135\ +232\ +370°} (c = 0{,}79,\ CHCl_3)$$

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) enthelt neben **1** und **2** Costunolid, Costus lacton und Germacren D.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp 286–287, Pergamon Press, Printed in England

JACOUMARIC 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 2α-hydroxy-3β-*trans*-*p*-coumaryloxy-urs-12-en-28-oic acid.

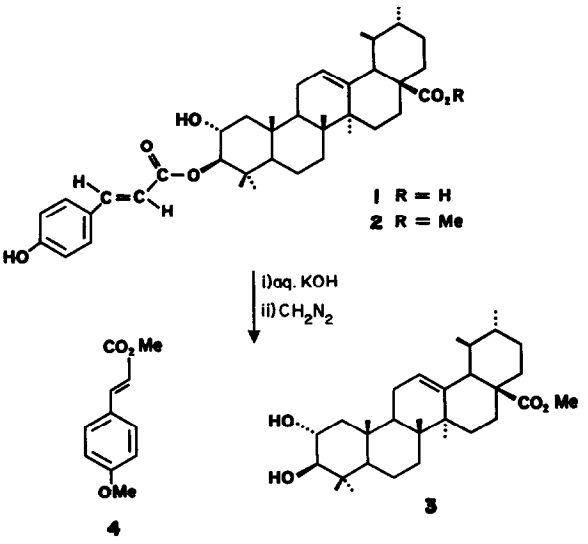
Jacaranda caucana Pittier (Voucher: Herbarium of the National Arboretum, Washington, D.C.) twig-leaf and stem bark parts were collected 3 km SW of Fusagasuga on the highway to Melgar in the Department of Cundinamarca, Colombia, 1974, by personnel from the Medicinal Plant Resources Laboratory, U.S.D.A., Beltsville MD. Jacaranone, an antitumor agent [1], and a sterol and six triterpenes [2] have been previously isolated.

The fractionation of the twig–leaf plant part is described elsewhere [2]. A fraction containing jacoumaric acid, together with jacaradic acid and a small quantity of 2α-hydroxyursolic acid was treated with diazomethane and the methyl ester derivatives separated by chromatography on silica gel. Elution with $CHCl_3$ afforded jacoumaric acid methyl ester (**2**, 40 mg), jacarandic acid methyl ester (9 mg), and methyl 2α,3β-dihydroxyurs-12-en-28-oate (**3**, trace).

Jacoumaric acid methyl ester (**2**) exhibited the following physical properties: mp 297° (MeOH), MS: *m/e* 632 (M^+, 8.1%, $C_{40}H_{56}O_6$), 486 (2.5), 468 (6.9), 371 (9.0), 262 (100), 223 (3.8), 205 (20.0), 293 (80.6), 187 (16.0), and 147 (68.2). IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3300, 1730, 1675, 1630, 1610, 1590. 1520, 965 and 835. NMR ($CDCl_3$): δ 0.75 (3H, *s*), 0.94 (12H, broad-*s*), 1.03 (3H, *s*), 1.09 (3H, *s*), 3.61 (1H, *m*, C-2), 3.62 (3H, *s*), 4.69 (1H, *d*, *J* 11 Hz, C-3), 5.27 (1H, *m*). 6.22 (1H, *d*, *J* 16 Hz), 6.77 (2H, *d*, *J* 8 Hz), 7.29 (2H, *d*, *J* 8 Hz) and 7.56 (1H, *d*, *J* 16 Hz).

These data indicated the presence of hydroxyl and saturated ester functionalities, a 1,4-disubstituted benzene ring and a *trans*-disubstituted double bond. Seven methyl groups, an *O*-acyl methine proton and a hydroxy methine proton were also suggested from the NMR spectrum. The 11 Hz coupling constant of the C-3 proton indicated the stereochemistry of the 2,3-diol to be 2α,3β, and that the fragment at *m/e* 147 was attached to the 3β-hydroxyl through an ester linkage. This was also suggested by the peak at *m/e* 371, derived by retro-Diels–Alder fragmentation of the Δ^{12}-amyrin skeleton [3]. The ion at *m/e* 223 indicated that two hydroxyl groups were present in ring A and/or B, and the ions at *m/e* 262 and 203 demonstrated that one methylated carboxyl group was present in ring D or E.

Hydrolysis of **2** with 1% KOH–MeOH at room temperature afforded two products after methylation



(CH_2N_2). The first was identified as *p*-methoxy-*trans*-cinnamic acid methyl ester (**4**) identical in all respects (UV, IR, NMR, MS, TLC, mmp) with an authentic sample. The second product was methyl-2α,3β-dihydroxyurs-12-en-28-oate (**3**) identical in all respects (IR, NMR, MS, TLC, mmp) with an authentic sample [2]. Jacoumaric acid is therefore 2α-hydroxy-3β-*p*-coumaryloxy-urs-12-en-28-oic acid (**1**).

Acknowledgements—The authors thank Dr. Robert E. Perdue, Jr., Medicinal Plant Resources Laboratory, Metabolism and Germplasm Institute, U.S.D.A., Beltsville, MD., funded by NCI, for the provision and identification of the plant material. This work was carried out under Contract 1-CM-22078 with the Division of Cancer Treatment, National Cancer Institute, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Bethesda, MD. 20014.

REFERENCES

1. Ogura, M., Cordell, G. A. and Farnsworth, N. R. (1976) *Lloydia* **39**, 255.
2. Ogura, M., Cordell, G. A. and Farnsworth, N. R. (1976) *Lloydia* (accepted for publication).
3. Budzikiewicz, H., Wilson, J. M. and Djerassi, C. (1963) *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3688.