

3.91 (1H, m), 2.32 (4H, m), 2.00 (2H, m), 1.3–1.9 (~10H, m), 1.80 (3H, s), 1.68 (3H, s), 1.59 (3H, s), 1.18 (3H, s), 1.0 (3H, d, $J = 7$ Hz).

Dehydration of 3. 100 mg diol 3 were dissolved in 20 ml purified Py and cooled to 0° under N₂. 2 ml POCl₃ was slowly added to maintain 0°, and the mixture was stirred for 2 hr. The mixture was allowed to warm to ambient and was hydrolyzed with ice, neutralized with NaHCO₃, and extracted with Et₂O (3 × 75 ml). TLC on Si gel showed two products, R_f 0.80 and 0.52 (Et₂O–C₆H₆, 7:3). The upper product stained blue and the lower red upon H₂SO₄ spraying and warming. The lower spot was isolated by PLC and further purified by HPLC on μ -porasil, which indicated a 7:3 ratio of 4 to 5. Pachydictyol-A (5) was isolated in poor recovery (15 mg) and was identical in all respects to an authentic sample. The less polar products from this reaction are apparently ethers and were not further investigated.

Acknowledgements—This work was sponsored by NOAA, Office of Sea Grant, Department of Commerce, under Grant #04-3-158-22. The U.S. Government is authorized to produce and

distribute reprints for governmental purposes, notwithstanding any copyright notation that may appear hereon.

REFERENCES

1. Hashimoto, Y., Fusetani, N. and Nozawa, K. (1971) *Proceedings VII International Seaweed Symposium*, 569.
2. Burkholder, P. R., Burkholder, L. M. and Almodovar, L. R. (1968) *Botanica Marina* 11, 149.
3. Hornsey, I. S. and Hide, D. (1974) *Br. Phycol. J.* 9, 353.
4. Berti, T., Fassina, G. and Pignatti, S. (1963) *Georn. Botanico Ital.* 70, 609.
5. Starr, T. J., Piferrer, M. and Kajima, M. (1966). *Tex. Rep. Biol. Med.* 24, 208.
6. Hirschfeld, D. R., Fenical, W., Lin, G. H. Y., Wing, R. M., Radlick, P. and Sims, J. J. (1973) *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4049.
7. Fattorusso, E. (1977) in *NATO Conference on Marine Natural Products* (Faulkner, D. J. and Fenical, W. H. eds.), Plenum Press, New York.
8. Barton, D. H. R., Campus-Neves, A. S. and Cookson, Jr. R. C. (1956) *J. Chem. Soc.* 3500.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 1073–1075. Pergamon Press. Printed in England.

NEUE DITERPENE AUS *DIMORPHOTHECA*- UND *VIGUIERA*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN, CHRISTA ZDERO UND PRADIP MAHANTA

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

(Received 17 January 1977)

Key Word Index—*Dimorphotheca aurantiaca*; *Viguiera grammatoglossa*; Compositae; new cupressene derivatives; diterpenes.

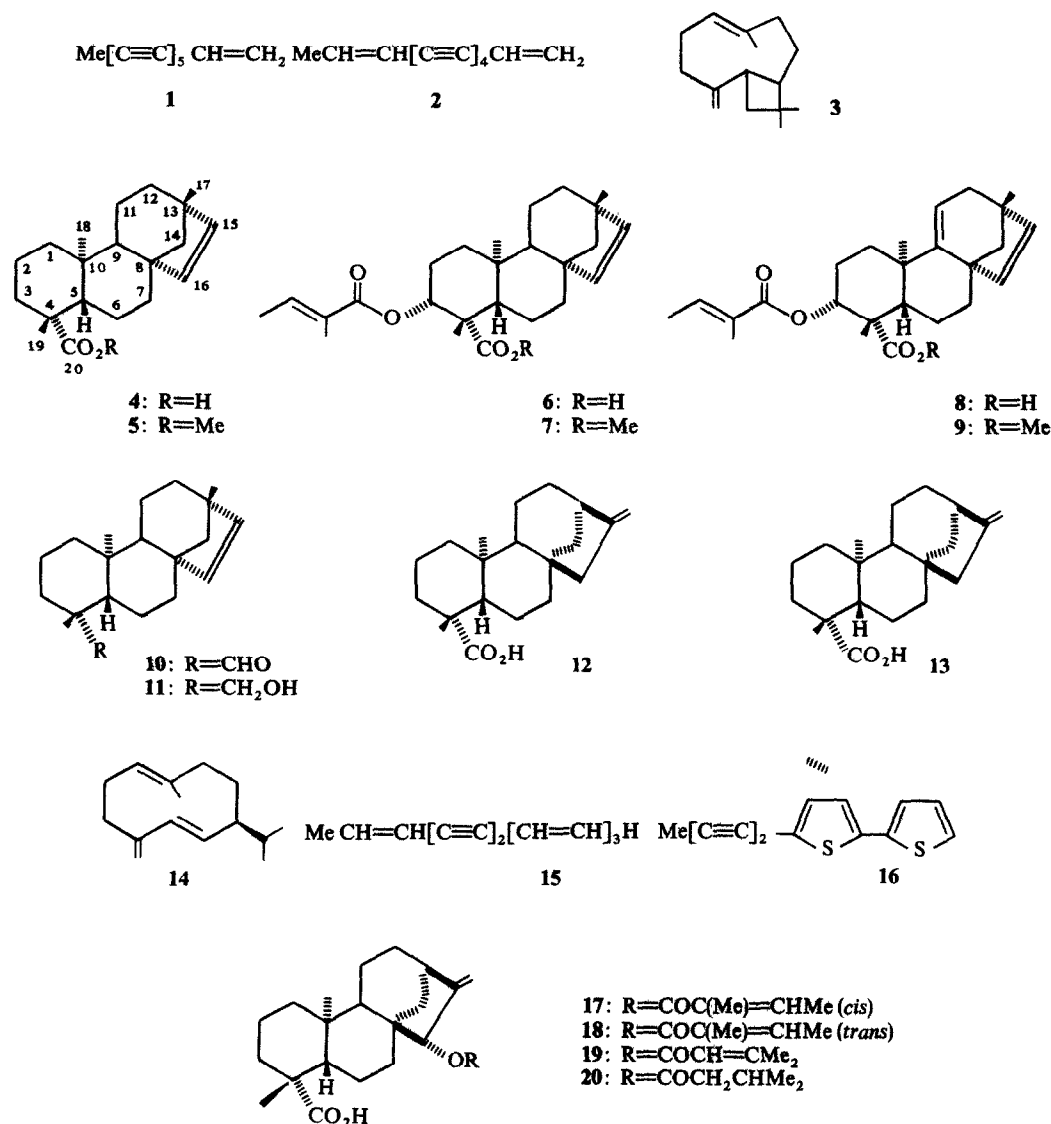
Die bisher untersuchten Vertreter aus der Tribus Calenduleae haben gezeigt, daß hier Diterpene sehr häufig vorkommen. Auch *Dimorphotheca aurantiaca* enthält neben geringen Mengen der weitverbreiteten Polyine 1 und 2 [1] sowie Caryophyllen (3) ein Gemisch von drei Diterpensäuren, das erst nach Veresterung mit Diazomethan trennbar ist. Den unpolaren Ester 5 haben wir bereits aus *D. pluvialis* isoliert [2]. Bei den beiden anderen Estern handelt es sich nach dem NMR- und MS offenbar um die Tiglinsäureester 7 und 9, deren Stereochemie jedoch aus Substanzmangel nicht völlig sichergestellt werden konnte. Auch *D. pseudoaurantiaca* enthält 4 und 6 und den Alkohol 11, der nach den NMR-Daten mit Erythroxylo A identisch ist [3].

Tabelle 1. ¹H-NMR-Signale von 7, 9 und 10 (δ -Werte, CDCl₃, TMS als innerer Standard)

	7	9	10
3-H	dd 4.54	dd 4.62	
11-H		t(br) 5.15	
15-H	d 5.46	d 5.26	d 5.48
16-H	d 5.67	d 6.12	d 5.70
17-H	s 1.00	s 1.00	s 1.00
18-H	s 0.65	s 0.85	s 0.61
19-H	s 1.23	s 1.15	s 1.00
20-H	—	—	s(br) 9.75
23-H	qq 6.84	qq 6.85	—
24-H	d(br) 1.77	d(br) 1.77	—
25-H	s(br) 1.80	s(br) 1.80	—
OMe	s 3.71	s 3.71	—

* 105. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate', 104. Mitt. Bohlmann, F., Zdero, C. (1977) *Phytochemistry*, in press.

$J(\text{Hz})$: 15, 16 = 5.5; 7 und 9: 2, 3 = 11; 2', 3 = 4; 23, 24 = 7; 23, 25 = 1;



4 und **11** haben wir auch aus *Viguiera grammatoglossa* isoliert. Die Wurzeln enthalten daneben grosse Mengen an **12** und **13**. Daneben isoliert man einen Aldehyd, dem offenbar die Struktur **10** zukommt. Die Boranat-Reduktion liefert entsprechend den bekannten Alkohol **11** [3], der ebenfalls isoliert wird.

Nicht identifiziert werden konnten die Strukturen sehr kleiner Mengen von Diinonen. Auch die oberirdischen Teile enthalten **4** und **10–13** sowie Germacren D (**14**). Die Wurzeln von *Viguiera cordifolia* enthalten ebenfalls **4**, **12** und **13**, α - und β -Pinen sowie analoge Diinone, deren Strukturen nicht geklärt werden konnten. Die oberirdischen Teile lieferten ebenfalls **4**, **12** und **13**. Die Wurzeln von *V. stenoloba* var. *chihuahuense* enthalten die Polyine **15** und **16** [1], **12** und **13** sowie die bereits bekannten Ester **17–20** [4], die ebenfalls aus Vertretern der Tribus Heliantheae isoliert wurden (*Wedelia*, *Enhydra*, *Peru-menium*, *Silphium*). Über die chemotaxonomische Bedeutung dieser Diterpene kann noch nichts Endgültiges

ausgesagt werden, wahrscheinlich sind sie jedoch relativ weit verbreitet.

EXPERIMENTELLES

IR. Beckman IR 9, CCl₄, ¹H-NMR. Bruker WH 270, δ -Werte; optische Rotation. Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl₃. Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Et₂O-Petrol (1:2) und trennt die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt, St. II) und weiter durch SC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Et₂O-Petrol (= E-P)-Gemische.

Dimorphotheca aurantiaca Hort. (Aus Samen vom Botanischen Garten Chelsea, Herbar Nr. 76/345): 150 g Wurzeln ergeben in Spuren **1** und **2** sowie 45 mg **3**. 1.8 kg oberirdische Teile lieferten 50 mg **3** und nach Veresterung der polaren Fraktion 12 mg **5**, 5 mg **7** (E-P 1:3) und 6 mg **9** (E-P 1:3).

Dimorphotheca pseudoaurantiaca Sch. et Thell. (Aus Samen vom Botanischen Garten Nijmegen, Herbar Nr. 76/328). 50 g Wurzeln lieferten keine definierbaren Verbindungen. 1 kg

oberirdische Teile ergaben 5 mg 11 und nach Veresterung der polaren Anteile 40 mg 5 und 10 mg 7.

3 α -Tiglinoyloxy-stachen-20-säuremethylester (7). Farbloses Öl, IR: C=C CO₂R 1720, 1640; CO₂R 1700, 1150 cm⁻¹ MS: M⁺ m/e 414.277 (0.3%) (ber. für C₂₆H₃₈O₄ 414.277); —C₄H₇CO₂H 314 (8); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

[α]_D = -7.5° (c = 0.5).

3 α -Tiglinoyloxy-9,11-dehydrostachensäuremethylester (9). Farbloses Öl, IR: C=C CO₂R 1730, 1650; CO₂R 1700, 1160 cm⁻¹ MS: M⁺ m/e 412.261 (65%) (ber. für C₂₆H₃₆O₄ 412.261); —Me 397 (8); —C₄H₇CO₂ 312 (33); 312- .CH₃ 297 (57); 312- .CO₂Me 253 (31); 297-HCO₂Me 237 (50); C₄H₇CO⁺ 83 (100). [α]_D = -37.4° (c = 0.4).

20-Oxostachen (10). Farbloses Öl, IR: CHO 2720, 1710 cm⁻¹ MS: M⁺ m/e 286.230 (65%) (ber. für C₂₀H₃₀O 286.230); —CHO 259 (40) C₄H₇⁺ 55 (100). 10 mg 10 in 3 ml MeOH reduzierte man mit 20 mg NaBH₄ und erhielt nach DC (E-P 1:3) 8 mg 11, identisch mit authentischem Material (IR- und NMR-Spektrum und optische Rotation).

Viguiera cordifolia Gray. (Gesammelt in Mexico, Herbar Nr. 75/64) 400 g Wurzeln ergeben 100 mg α - und β -Pinen (ca 1:1), Spuren von Diinonen, 3 g 4, 12 und 13 (ca 1:5:1). 500 g oberirdische Teile lieferten 700 mg 4, 12 und 13 (ca 1:4:1).

Viguiera stenoloba var. chihuahuense. (Prof. Turker, Herbar Nr. 75/12): 237 g Wurzeln lieferten 1 mg 15, 1 mg 16, 3 g 12 und 13 (ca 2:1) und 100 mg 17–20 (ca 5:1:1:1).

Viguiera grammatoglossa DC. (Gesammelt in Mexico Herbar. -Nr. 75/67) 150 g Wurzeln ergaben 80 mg α -Pinen, 1 g 4, 12 und 13 (ca 1:1:1), 30 mg 10 und 20 mg 11 sowie in Spuren Diinone. 250 g oberirdische Teile lieferten 500 mg 4, 12 und 13 (ca 1:1:1) 10 mg 10, 10 mg 11 und 100 mg Germacren D.

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. B. Turner, Austin, für Pflanzenmaterial.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Burkhardt, T., und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
2. Bohlmann, F., und Ngo Le Van (1976) *Chem. Ber.* **109**, 1446.
3. McCrindle, R., Martin, A. und Murrar, R. D. H. (1968) *J. Chem. Soc. (C)* 2349.
4. Bohlmann, F. und Ngo Le Van (1977) *Phytochemistry*, in press.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 1075–1078. Pergamon Press. Printed in England.

A NEW TRITERPENE, BETULAFOLIENPENTAOL, FROM *BETULA PLATYPHYLLA*

BYUNG HOON HAN and BYUNG JOON SONG

Natural Products Research Institute, Seoul National University, Chong No Ku, Seoul 110, Korea

(Received 24 December 1976)

Key Word Index—*Betula platyphylla*; Betulaceae; triterpene; betulafolienpentaol.

Abstract—A new triterpene, betulafolienpentaol, 3 α ,12 β ,17,20,25-pentahydroxy dammar-23-*trans*-ene and two other known triterpenes were isolated from *Betula platyphylla*. The latter compounds were identified as betulafolientetraol and betulafolientetraol-A, respectively.

INTRODUCTION

Our previous reports described the isolation of five dammarane triterpenes from the unsaponifiable fraction of the fresh leaves of *Betula platyphylla* Sukatchev var. *mandshurica* [1–3]. Further work on the same fraction resulted in the isolation of another new triterpene, betulafolienpentaol (3), C₃₀H₅₂O₅, mp 203–204° in addition to two other known triterpenes, betulafolientetraol (1), C₃₀H₅₂O₄, mp 112–114° and betulafolientetraol-A (2), C₃₀H₅₂O₄, mp 125–127°.

Compounds (1), (2) and (3) showed positive Liebermann-Burchard reaction (red) and OsO₄ oxidation. Their IR spectra showed a strong absorption band at 3520 cm⁻¹ (OH) but no bands assignable as carbonyl or carboxyl groups. Although direct comparison with an authentic specimen was not conducted, compound 1 was identified as betulafolientetraol [4] through its mp and its production of a five-membered ring ketone by HIO₄ oxidation. Compound 2 was identified as betulafolientetraol-A [5] by its mp and NMR spectrum. This paper describes the structural elucidation of the new triterpene (3).