

NEUE DITERPENE UND SESQUITERPENE AUS SÜDAFRIKANISCHEN *HELICHRYSUM*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN, CHRISTA ZDERO, EVELYN HOFFMANN, PRADIP KUMAR MAHANTA und WOLFGANG DORNER
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, 1000 Berlin 12, W. Germany

(Eingegangen am 20. Mai 1978)

Key Word Index—*Helichrysum cooperi*; *H. aureum* var. *monocephalum*; *H. confertum*; *H. albirosulatum*; *H. nudifolium*; *Denekia capensis*; Compositae; new labdane derivatives; new kaurene derivatives; new aromadendrene derivatives; geranylterpinene.

Abstract—The investigation of several South African *Helichrysum* species afforded in addition to known compounds two new kaurenic acid derivatives, three new labdane derivatives, three aromadendrene derivatives and geranylterpinene. The structures are elucidated mainly by extensive ¹H NMR-studies. The chemotaxonomic importance of these findings is discussed briefly.

EINLEITUNG

In Fortführung unserer Untersuchungen über die Inhaltsstoffe südafrikanischer *Helichrysum*-Arten [1] haben wir jetzt fünf weitere, *H. cooperi*, *H. aureum* var. *monocephala*, *H. confertum*, *H. albirosulatum* und *H. nudifolium* sowie *Denekia capensis* näher untersucht. Alle diese Arten enthalten vor allem Diterpene, von denen mehrere erstmals isoliert wurden (2, 5, 17-19 und 31). Daneben wurden drei neue Aromadendren-Derivate (20, 23 und 24) isoliert.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die Wurzeln von *Helichrysum cooperi* Harv. enthalten neben Kaurensäure (1) Apigenin (32) und die oberirdischen Teile neben 1 und 32 die beiden Acetoxykaurensäuren 2 und 5. Die Konstitution von 5 folgt aus den ¹H-NMR-Daten (s. Tabelle 1) und dem Ergebnis der partiellen Verseifung des Methylesters 6. Man erhält den bekannten Alkohol 7 [2]. Die Stellung der Acetoxygruppe bei 2 ist nicht ohne weiteres aus dem NMR-Spektrum abzuleiten. Erst eine systematische Untersuchung der Spektren, auch von 3, 4 und 9, die durch entsprechende Reaktionen aus 2 erhalten werden, führen zur Klärung dieser Frage (s. Tabelle 1). Da das Signal für das Proton an dem C-Atom, das die Acetoxygruppe trägt, nur kleine Kopplungen zeigt, muß diese Estergruppe axial stehen.

Entkopplungsexperimente beim Keton 9 zeigen eindeutig, daß die Ketogruppe an C-11 stehen muß, da das dd 2.16, das nach Eu(fod)₃-Zusatz stark verschoben wird und somit neben der CO-Gruppe stehen dürfte, mit dem 13-H koppelt. Auch das ¹³C-NMR-Spektrum (s. Tabelle 1) ist gut mit der Konstitution 2 vereinbar. Die beobachteten Signallagen sind denen der bereits untersuchten Kaurensäure-Derivate sehr ähnlich [3].

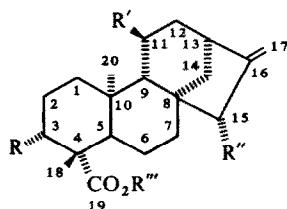
Auch die oberirdischen Teile von *H. aureum* var. *monocephalum* enthalten neben 33, 2 und 5 sowie als Hauptinhaltsstoffe 1 und 10, während aus den Wurzeln nur 1 und 10 isoliert wurde.

Die Wurzeln von *Helichrysum confertum* N.E.Br. enthalten ebenfalls 1 sowie die Labdan-Derivate 11-16. 11 haben wir kürzlich aus *Palafoxia rosea* isoliert [4]. Bei 16 ist die Konfiguration nicht sicher. Wahrscheinlich ist es jedoch enantiomer mit dem bekannten Diol [11].

Die oberirdischen Teile ergaben nur ein komplexes Triterpengemisch, das nicht weiter untersucht wurde. 11, 14 und 15 isoliert man auch aus den oberirdischen Teilen von *Denekia capensis* Thunb. während die Wurzeln ebenfalls 14 und 15 liefern.

Die oberirdischen Teile von *Helichrysum albirosulatum* Killick enthalten ebenfalls mehrere Labdan-Derivate. Eingehende ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen führen zu den Konstitutionen 17-19 (s. Tabelle 2). 17 ist ein Isomeres des Manools. Da 17 praktisch die gleiche optische Rotation zeigt wie Manool, dürfte auch die gleiche absolute Konfiguration vorliegen. Die Oxidation von 18 mit Chromsäure/Pyridin liefert 19, so daß die Stellung der O-Funktion gesichert ist. Entsprechend beobachtet man deutliche Verschiebungen für die

*166. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 165. Mitt. Bohlmann, F. und Jakupovic, J. (1978) *Phytochemistry* (im Druck).



	1	2	3	4	5	6	7 [2]	8 [7]
R	H	H	H	OAc	OAc	OH	H	
R'	H	H	OAc	OH	H	H	H	
R''	H	H	H	H	H	H	H	
R'''	H	H	Me	Me	H	Me	Me	OAc

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von 2–4, 6 und 9 (280 MHz, TMS als innerer Standard, δ -Werte)

	2 (CDCl ₃)	3 (C ₆ D ₆)	$\Delta \dagger$	4 (CDCl ₃)	6 (CDCl ₃)‡	9 (C ₆ D ₆)	2 (^{13}C , CDCl ₃)§			
3 α -H	d(br) 2.17	d(br) 2.29	0.08	d(br) 2.19	—	d(br) 2.27	C-1	t 40.4	C-12	t 41.3
9-H	s(br) 1.30	s(br) 1.23	0.17	s(br) 1.42	—	s(br) 1.94	C-2	t 19.1	C-13	d 42.4
11 β -H	s(br) 5.05	d(br) 5.19	0.40	dd 3.86	m 1.8–1.4	—	C-3	t 37.8	C-14	t 39.6*
12 α -H	ddd 1.65	m 1.85	—	—		d(br) 2.46	C-4	s 43.1	C-15	t 48.0
12 β -H	m 1.98	—	—	—	—	d 2.16	C-5	d 57.1	C-16	s 155.1
13-H	ddd(br) 2.64	ddd(br) 2.48	0.06	ddd(br) 2.71	s(br) 2.65	ddd(br) 2.55	C-6	t 21.7	C-17	t 103.2
15 α -H	ddd 2.03	d(br) 2.00	0.04	ddd 2.10	m 1.90	m 2.00	C-7	t 39.3*	C-18	q 29.0
15 β -H	d(br) 2.48	d(br) 2.57	0.12	d(br) 2.44		d(br) 2.27	C-8	s 43.2	C-19	s 184.1
17-H	s(br) 4.83	s(br) 4.96	0.05	s(br) 5.14	s(br) 4.81	s(br) 4.90	C-9	d 61.1	C-20	q 15.5
17'-H	s(br) 4.68	s(br) 4.84	0.06	s(br) 4.86	s(br) 4.75	s(br) 4.83	C-10	s 38.7	OAc	s 170.0
18-H	s 1.25	s 1.10	0.07	s 1.19	s 1.22	s 1.07	C-11	d 69.5	—	q 21.6
20-H	s 0.90	s 0.68	0.10	s 0.72	s 0.92	s 0.77	—	—	—	—
CO ₂ Me	—	s 3.33	0.07	s 3.64	s 3.68	s 3.33	—	—	—	—
OAc	s 1.93	s 1.77	0.24	—	—	—	—	—	—	—

*Evt. austauschbar. † Δ -Werte nach Zusatz von ca 0.1 Äquivalenten Eu(fod)₃; ‡2 α H ddd 2.38 ($J = 13, 13, 13, 3$), 3 β H dd 4.53 ($J = 13, 4.5$); §Die Zuordnung der Signale steht im Einklang mit denen anderer analoger Diterpene [4]; J(Hz): 3 α , 3 β = 13; 11 β , 12 α = 3–5; 11 β , 12 β = 1–3; 12 α , 12 β = 15; 12 β , 13 = 3; 13, 14 = 2.5; 13, 15 = 2; 13, 17 = 1.5; 15 α , 15 β = 16.

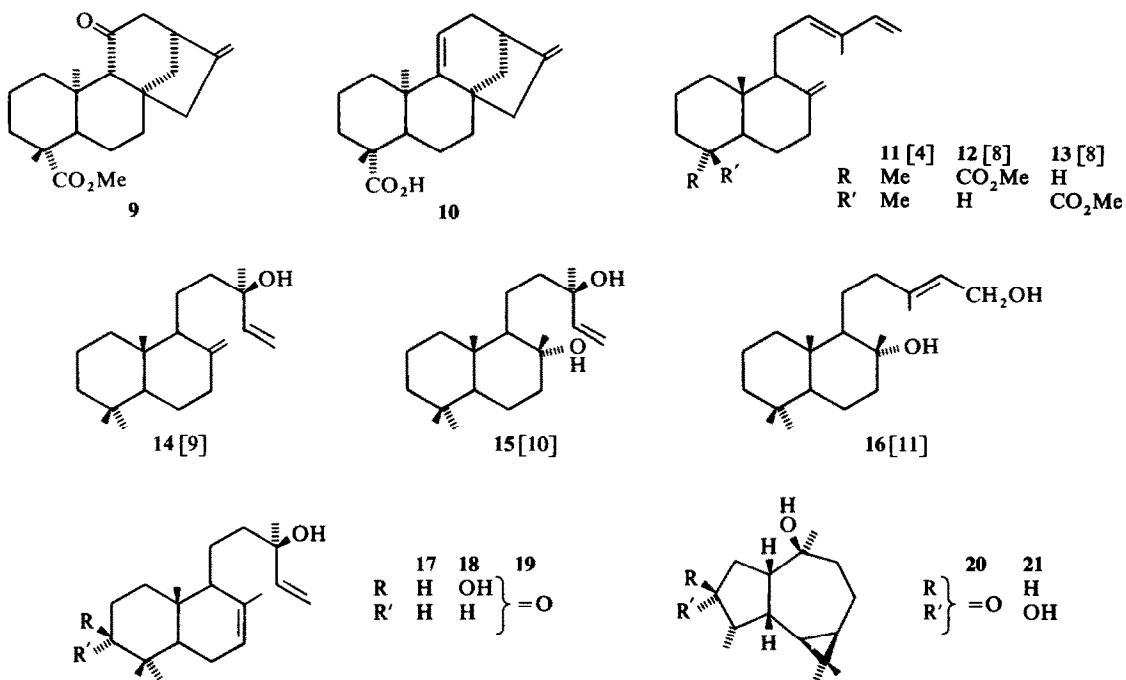
Methylsignale an C-4 und C-10. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **18** bestätigt die angegebene Struktur (s. Tabelle 2). **18** erhält man auch durch Boranat-Reduktion von **19** und es war nur so völlig rein zu erhalten, da **18** auch durch mehrfache DC nicht von einem Sesquiterpen trennbar ist. Letzteres wurde rein isoliert nach Oxidation von **18**. Bei dem Sesquiterpen der Summenformel C₁₅H₂₄O handelt es sich um ein Fünfringketon (IR 1740 cm⁻¹), das offensichtlich noch eine tertiäre OH-Gruppe enthält. Das ^1H -NMR-Spektrum lässt sofort erkennen, daß die Verbindung ein Cyclopropan-Derivat ist (dd – 0.20 und ddd 0.68), aber die Konstitutionsaufklärung bereitet Schwierigkeiten, da fast alle übrigen Signale nicht 1. Ordnung interpretierbar sind. Erst durch

systematische Verfolgung der Shifts bei portionsweisem Zusatz von Eu(fod)₃ führt zusammen mit Doppelresonanz-Experimenten zur Klärung der Situation (s. Tabelle 3). Alle Daten sind am besten mit der Konstitution **20** vereinbar, einem 3-Oxo-10,14H-alloaromadendran. Die Boranat-Reduktion liefert praktisch nur den Alkohol **21**, was für die angegebene Konfiguration von **20** spricht. Auch die beobachteten Eu(fod)₃-Shifts stehen gut im Einklang mit der Konfiguration. Offenbar liegt **20** in einer Konformation vor, bei der das 5 β -H in den Deshielding-Bereich der 10-OH-Gruppe gelangt, da nur so die relativ tiefe Lage des Signals für 5 β -H zu erklären ist. Modell-Betrachtungen zeigen, daß bei dieser Konformation das 6 α -H in den Shielding-Bereich der Ketogruppe

Tabelle 2. ^1H -NMR-Daten von 17–19

	17	18	19	^{13}C 18
2 α -H	—	ddd 2.25	C-1	t 37.5
2 β -H	—	ddd 2.71	C-2	t 28.0
3 α -H	—	—	C-3	d 79.2
6-H	m 1.85	m 1.90	m 2.05	C-4 s 38.8
7-H	s(br) 5.38	s(br) 5.39	s(br) 5.43	C-5 d 55.3
9 α -H	m 1.95	m 1.95	m 2.15	C-6 t 21.3
14-H	dd 5.93	dd 5.93	dd 5.93	C-7 d 122.2
15c-H	dd 5.07	dd 5.08	dd 5.08	C-8 s 135.3
15t-H	dd 5.22	dd 5.22	dd 5.23	C-9 d 49.9
16-H	s 1.29	s 1.29	s 1.30	C-10 s 37.1
17-H	s(br) 1.68	s(br) 1.67	s(br) 1.70	C-11 t 23.5
18-H	s 0.88	s 0.97	s 1.10	C-12 t 45.0
19-H	s 0.86	s 0.85	s 1.05	C-13 s 28.0
20-H	s 0.76	s 0.76	s 1.00	C-14 d 145.3 C-15 t 111.8 C-16 q 28.0* C-17 q 22.0 C-18 q 27.6* C-19 q 15.1 C-20 q 13.7

*Evt. austauschbar. J(Hz): 1 α , 2 α = 1 β , 2 α = 4; 1 α , 2 β = 2 α , 2 β = 13.5; 1 β , 2 β = 5; 14, 15c = 10.5; 14, 15t = 17.5; 15, 15 = 1.



gelangt. Entsprechend erfährt das $\delta\alpha$ -H nach Reduktion zu 21 eine deutliche Tieffeldverschiebung. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum ist gut vereinbar mit der angenommenen Konfiguration (s. Tabelle 3). Für die Zuordnung der Signale sind die bekannten Gesetzmäßigkeiten anwendbar, insbesondere die, die sich aus systematischen Untersuchungen bicyclischer Cyclopentanderivate ergeben haben [12]. Lediglich der Effekt des Dimethylcyclopropan-Restes läßt sich nicht eindeutig abschätzen. Bemerkenswert ist die relativ hohe Lage der Signale von C-4 und C-5, die auf einen Shielding-Effekt der Cyclopropan-Methylgruppen zurückgeführt werden muß.

Ähnliche Beobachtungen macht man beim Alloaromadendren, das zum Vergleich ebenfalls vermessen wurde.

Die Wurzeln von *H. nudifolium* enthalten neben α -Gurjunen (22) [6] und einer der bereits bekannten Chlorverbindungen (30) [7] die beiden Acetate 23 und 24 sowie den Alkohol 25, deren Konstitution durch intensive NMR-spektroskopische Untersuchungen und Überführung in einige Derivate geklärt wurde. Der Hauptinhaltsstoff ist 24, dessen ^{13}C -NMR-Spektrum klar erkennen läßt, daß ein tricyclisches Sesquiterpenacetat vorliegen muß (s. Tabelle 4). Die zweite Verbindung ist offensichtlich ein Epimeres von 24. Das

Tabelle 3. (^1H -NMR-Daten von 20 und 21)

	20 (CDCl_3)	+ Eu(fod) ₃	C_6D_6	21	20	^{13}C	Alloaromadendren
1 β -H	<i>m</i> 2.38		<i>m</i> 6.00	<i>ddd</i> 1.86		C-1	<i>d</i> 53.1
2 α -H			<i>dd(br)</i> 5.53			C-2	<i>t</i> 38.7
2 β -H	<i>m</i> 2.22		<i>m</i> 6.00			C-3	<i>s</i> 219.1
3 β -H	—		—			C-4	<i>d</i> 37.9*
4 β -H	<i>dq</i> 2.38		<i>dq</i> 5.72	<i>dq</i> 2.02	<i>m</i> 1.95	C-5	<i>d</i> 37.8*
5 β -H	<i>m</i> 2.38		<i>ddd</i> 4.49	<i>ddd</i> 2.21		C-6	<i>d</i> 24.3
6 α -H	<i>dd</i> -0.20		<i>dd</i> 2.04	<i>dd</i> 0.09	<i>dd</i> 0.57	C-7	<i>d</i> 28.4
7 α -H	<i>ddd</i> 0.68		<i>ddd</i> 1.64	<i>ddd</i> 0.46	<i>ddd</i> 0.67	C-8	<i>t</i> 18.6
8 α -H			<i>ddd</i> 2.69			C-9	<i>t</i> 29.3
8 β -H			<i>ddd</i> 3.52			C-10	<i>s</i> 73.8
9 α -H	<i>m</i> 1.75-1.4		<i>dd(br)</i> 3.13			C-11	<i>s</i> 19.3
9 β -H			<i>dd(br)</i> 3.65			C-12	<i>q</i> 29.7
12-H	<i>s</i> 1.03		<i>s</i> 1.74	<i>s</i> 0.99	<i>s</i> 1.03	C-13	<i>q</i> 15.9
13-H	<i>s</i> 1.02		<i>s</i> 1.53	<i>s</i> 0.94	<i>s</i> 0.98	C-14	<i>q</i> 32.3
14-H	<i>s</i> 1.23		<i>s</i> 3.23	<i>s</i> 0.94	<i>s</i> 1.18	C-15	<i>q</i> 9.9
15-H	<i>d</i> 1.04		<i>d</i> 3.04	<i>d</i> 1.10	<i>d</i> 1.00		<i>q</i> 16.4

*Evt. austausch bar. $J(\text{Hz})$: 1 β ,2 α ~ 10; 1 β ,2 β ~ 2; 1 β ,5 β ~ 3; 2 α ,2 β ~ 10; 4 β ,5 β = 4 β ,15 = 7; 5 β ,6 α = 9; 6 α ,7 α = 9; 7 α ,8 α = 7 α ,8 β = 9 (in C_6D_6) (7 α ,8 α = 6; 7 α ,8 β = 9, in CDCl_3); 8 α ,8 β = 14; 8 α ,9 α = 8 α ,9 β = 7; 8 β ,9 α = 12; 8 β ,9 β ~ 1; 9 α ,9 β = 15; bei 21: 2 α ,3 β = 7.5; 2 β ,3 β = 5; 3 β ,4 β = 7.5.

Tabelle 4. ^1H -NMR-Daten von 23–27 und ^{13}C -NMR-Daten von 22 und 24

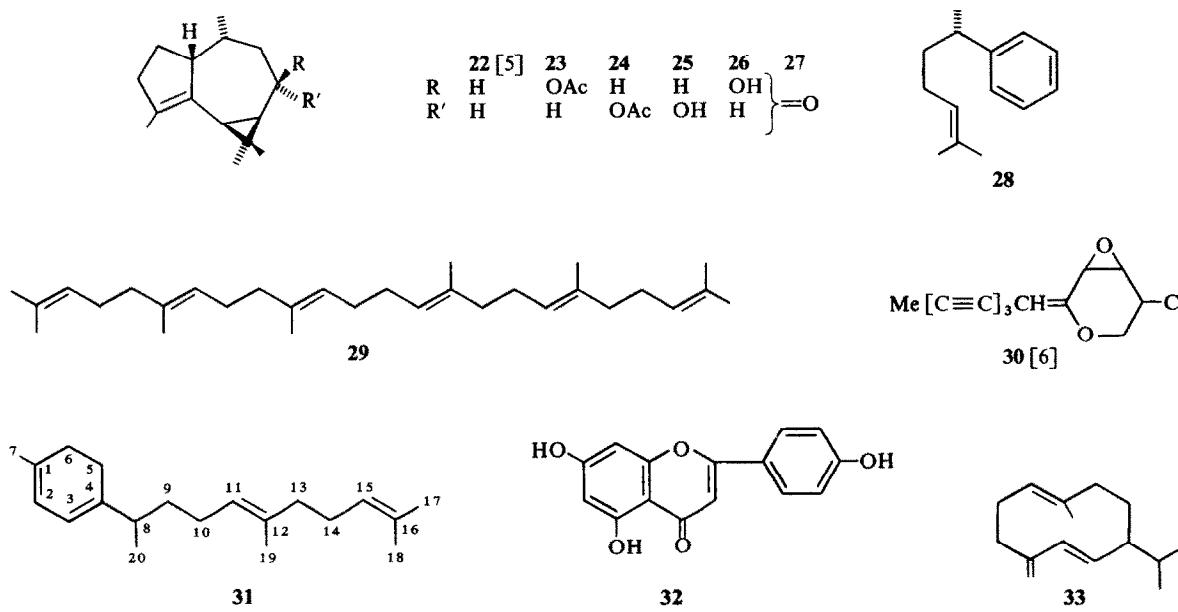
	23 (CDCl_3)	24 (CDCl_3)	25 (CDCl_3)	26 (CDCl_3)	27 (C_6D_6)	22	24
1-H	<i>m</i> 2.73	<i>m</i> 2.97	<i>m</i> 2.61	<i>m</i> 2.97	<i>m</i> 2.72	C-1	<i>d</i> 49.1
3-H	<i>m</i> 2.18	<i>m</i> 2.23	<i>m</i> 2.13	<i>m</i> 2.22	<i>t(br)</i> 2.13	C-2	<i>t</i> 29.0
6-H	<i>d(br)</i> 1.27	<i>d(br)</i> 1.64	<i>d(br)</i> 1.22	<i>d(br)</i> 1.64	<i>d(br)</i> 1.66	C-3	<i>t</i> 36.6
7-H	<i>dd</i> 0.97	<i>dd</i> 1.33	<i>dd</i> 0.82	<i>dd</i> 1.32	<i>dd</i> 1.87	C-4	<i>s</i> 137.4*
8 α -H	—	<i>ddd</i> 5.65	—	<i>ddd</i> 4.53	—	C-5	<i>s</i> 136.2*
8 β -H	<i>ddd</i> 4.86	—	<i>ddd</i> 3.70	—	—	C-6	<i>d</i> 26.1
9 α -H	<i>ddd</i> 1.45	<i>ddd</i> 1.91	<i>ddd</i> 1.45	<i>ddd</i> 1.82	<i>dd(br)</i> 2.40	C-7	<i>d</i> 28.7
9 β -H	<i>ddd</i> 2.18	<i>ddd</i> 1.96	<i>ddd</i> 2.20	<i>ddd</i> 2.06	<i>ddd</i> 2.62	C-8	<i>t</i> 21.6
12-H	<i>s</i> 1.16	<i>s</i> 1.31	<i>s</i> 1.20	<i>s</i> 1.36	<i>s</i> 1.04	C-9	<i>t</i> 32.8
13-H	<i>s</i> 0.90	<i>s</i> 1.10	<i>s</i> 0.93	<i>s</i> 1.17	<i>s</i> 0.96	C-10	<i>d</i> 32.4
14-H	<i>d</i> 0.92	<i>d</i> 0.83	<i>d</i> 0.93	<i>d</i> 0.80	<i>d</i> 0.83	C-11	<i>s</i> 21.8
15-H	<i>s(br)</i> 1.66	<i>s(br)</i> 1.69	<i>s(br)</i> 1.66	<i>s(br)</i> 1.70	<i>s(br)</i> 1.56	C-12	<i>q</i> 29.0
OAc	<i>s</i> 2.03	<i>s</i> 2.05	—	—	—	C-13	<i>q</i> 18.4
						C-14	<i>q</i> 16.4
					—	C-15	<i>q</i> 14.5

*Signale evtl. austauschbar. $J(\text{Hz})$: 6,7 = 9.5; 7,8 = 9.5; 8,9 α = 4.5; 8,9 β = 11.5; 9 α ,9 β = 13; 9 α ,10 β = 10; 9 β ,10 β = 2; 10,14 = 7; bei 24 und 26: 7,8 = 8,9 β = 7; bei 27: 2,3 = 8.5; 6,7 = 9; 7,9 β = 1.5; 9 α ,9 β = 15; 9 α ,10 β = 4; 9 α ,10 β = 5.

Vorliegen von Acetaten ergibt sich aus den IR- und ^1H -NMR-Spektren (s. Tabelle 4). Die ^1H -NMR-Daten sprechen dafür, daß es sich um 8-Acetoxy- α -gurjunen handelt. Insbesondere stützen Doppelresonanz-Experimente die 8-Stellung des Esterrestes, die durch Zusatz von Eu(fod)₃ bestätigt wird. Mit Alanat erhält man aus 24 den mit Naturstoff identischen Alkohol 25, der mit Pyridinchlorochromat das Keton 27 ergibt. Mit Alanat erhält man daraus neben 25 den epimeren Alkohol 26 (ca 1:5). Modell-Betrachtungen zeigen, daß in der Tat der Angriff des Alanats von der α -Seite sterisch wahrscheinlicher ist, was erneut die angenommenen Konfigurationen stützt. Obwohl die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale von 24 nicht völlig gesichert ist, dürften die beobachteten Unterschiede in den Spektren von 22 und 24 erneut die Konstitution von 24 stützen. Die Hochfeldverschiebung von C-15 wird offensichtlich durch die α -ständige O-Acetyl-Gruppe bewirkt.

Die oberirdischen Teile liefern neben Squalen (29) und α -Curcumene (28) einen Diterpen-Kohlenwasserstoff, dem die Konstitution 31 zukommen dürfte. Die ^1H -NMR-Signale sind jedenfalls gut mit dieser Annahme vereinbar. Auch das Fragmentierungsverhalten im MS stützt die Struktur.

Die untersuchten *Helichrysum*-Arten enthalten alle hauptsächlich Diterpene, die wahrscheinlich für einen Teil der grossen Gattung charakteristisch sind, obwohl es andere Gattungen in der Tribus Inuleae gibt, bei denen ebenfalls Diterpene sehr verbreitet sind. Eine zweite Gruppe von *Helichrysum*-Arten enthält dagegen Verbindungen vom Typ 30 [6], die wiederum auch in der nahe verwandten Gattung *Gnaphalium*-Art zu finden sind. Bemerkenswert ist das Vorkommen von Aromadendren-Derivaten (20 und 22–24), die bisher kaum bei Compositen beobachtet wurden. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob sich chemotaxonomische



Gesetzmäßigkeiten ergeben, die eine Aufteilung der Gattung *Helichrysum* angezeigt erscheinen lassen.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$; Bruker WH 270, $^{13}\text{C-NMR}$: Varian CFT 20; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 ; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Et_2O -Petrol 1:2, trennte die erhaltenen Extrakte grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch DC (Si gel, GF 254, Laufmittel Et_2O -Petrol-Gemische). Bereits bekannte Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Substanzen.

Helichrysum cooperi Harv. (*Herbar Nr. 77/267*). 50 g Wurzeln ergaben 12 mg **1** und 8 mg **32**, 580 g oberirdische Teile 3 g **1**, 120 mg **2** (Et_2O -Petrol 1:1), 20 mg **5** (Et_2O -Petrol 1:1) und 20 mg **32**.

Helichrysum aureum (Houtt.) Merile var. *monocephalum* (DC). *Hilliard* (*Herbar Nr. 77/198*). 85 g Wurzeln ergaben 10 mg **1** und **10** (ca 1:1), 240 g oberirdische Teile 50 mg **33**, 600 mg **1** und **10**, (ca 1:1), 10 mg **2** und 12 mg **5**.

Helichrysum confertum N.E.Br. (*Herbar Nr. 77/263*). 290 g Wurzeln ergaben 95 mg **11** (Petrol), 3 mg **12**, 2 mg **13**, 9 mg **1** und 4 mg **16**, 400 g oberirdische Teile ein Gemisch mehrerer Triterpene.

Deneckia capensis Thunb. (*Herbar Nr. 2414*). 15 g Wurzeln lieferten 5 mg **14** und 2 mg **15**, 100 g oberirdische Teile 1 mg **11**, 60 mg **14** und 30 mg **15**.

Helichrysum nudifolium (L.) Less (*Herbar Nr. 17/77*). 450 g Wurzeln ergaben 260 mg **22**, 450 mg **24** (Et_2O -Petrol 1:20), 5 mg **23** (Et_2O -Petrol 1:20), 6 mg **25** (Et_2O -Petrol 1:1) und 25 mg **30**, während 270 g oberirdische Teile 10 mg **29**, 5 mg **28**, 49 mg **31** (Petrol) und 4 mg **24** lieferten.

Helichrysum albirosulatum Killick (*Herbar Nr. 77/129*). 70 g Wurzeln ergaben 20 mg **17** (Et_2O -Petrol 1:4) und 100 mg eines komplexen Triterpengemisches, während 150 g oberirdische Teile 1.2 g **17**, 1 g **19** (Et_2O -Petrol 1:3), 70 mg **18** (Et_2O -Petrol 3:1) und 50 mg **20** (Et_2O -Petrol 3:1) lieferten. **18** und **20** waren auch durch mehrfache DC nicht trennbar. **20** wurde jedoch nach Oxidation von **18** rein erhalten und **18** durch Boranat-Reduktion von **19** (s.u.).

11 β -Acetoxykaurensäure (**2**). Farblose Kristalle aus Et_2O , Schmp. 223°.

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-87.1} \quad \frac{578}{-90.8} \quad \frac{546}{-103.3} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-121.5} \quad (c = 3.0).$$

59 mg **2** in 3 ml Et_2O versetzte man mit einem Überschuß an CH_2N_2 . Man erhielt 50 mg **3**, farbloses Öl, IR: CO_2R , OAc 1725, 1250, 1150; $=\text{CH}_2$ 1653, 880 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 374.245 (ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4$ 374.246) (5%); - Keten 332(5); - AcOH 314(31); 314 - ^3Me 299 (30); 314 - CO_2Me 255(53); 121 (100).

15 mg **3** in 3 ml MeOH erwärme man 5 min mit 1 ml 10 proz. KOH. Nach DC (Et_2O -Petrol 1:1) erhielt man 10 mg **4**, farbloses Öl, $^1\text{H-NMR}$: s. Tabelle 1.

10 mg **3** in 3 ml CH_2Cl_2 rührte man mit 50 g Pyridinchlorochromat 12 hr bei RT. Nach DC (Et_2O -Petrol 1:1) erhielt man 5 mg **9**, farbloses Öl, IR: CO_2R 1730, 1150; C=O 1710 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 330.220 (ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$ 330.220) (84%); - MeOH 298(15); - CO_2Me 271(100).

3 α -Acetoxy-kaurensäure (**5**). Farblose Kristalle aus Et_2O , Schmp. 163°. 10 mg **5** wurden mit CH_2N_2 verestert. Nach DC (Et_2O -Petrol 1:3) erhielt man 8 mg **6**, farbloses Öl, IR: CO_2R , OAc 1730, 1245, 1155; $=\text{CH}_2$ 1660, 880 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 374.245 (ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4$ 374.246) (35%); - AcOH 314 (100); 314 - ^3Me 299 (54); 314 - CO_2Me 255 (74).

Isomanool (**17**). Farbloses Öl, IR: OH 3610; - $\text{CH}=\text{CH}_2$ 3090, 1650, 922 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 288.245 (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ 288.245) (5%); - H_2O 272(12); 272 - ^3Me 257 (1H); 272 - $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}=\text{CH}_2$ 204 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+31.8} \quad \frac{578}{+33.2} \quad \frac{546}{+37.8} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+64.7} \quad (c = 3.5).$$

3 β -Hydroxy-isomanool (**18**). Farbloses Öl, IR: OH 3620; $\text{CH}=\text{CH}_2$ 3090, 928 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 306.256 (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$ 306.256) (0.5%); - H_2O 288 (3); 288 - $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}=\text{CH}_2$ 220 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+12.2} \quad \frac{578}{+13.0} \quad \frac{546}{+14.5} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+24.1} \quad (c = 2.8).$$

50 mg **18** und **20** in 3 ml CH_2Cl_2 rührte man 12 hr mit 100 mg Pyridinchlorochromat. Nach DC (Et_2O -Petrol 1:1) erhielt man 20 mg **19**, identisch mit dem Naturstoff, und 18 mg **20** (s.u.).

3-Oxo-isomanool (**19**): Farbloses Öl, IR: OH 3620; C=O 1716; $\text{CH}=\text{CH}_2$ 3090, 927 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 304.240 (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ 304.240) (1%); - ^3Me 289 (1); - H_2O 286 (4); 286 - ^3Me 271 (3); 286 - $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}=\text{CH}_2$ 218 (100); 218 - ^3Me 203 (69).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-11.7} \quad \frac{578}{-12.2} \quad \frac{546 \text{ nm}}{-14.1} \quad (c = 9.0).$$

20 mg **19** in 2 ml MeOH versetzte man mit 20 mg NaBH_4 . Nach 5 min zersetzte man mit verd. H_2SO_4 . Nach DC (Et_2O -Petrol 3:1) erhielt man 15 mg **18**, identisch mit dem Naturstoff.

3-Oxo-10,14H-alloaromadendran (**20**): Farbloses Öl, IR: OH 3610; C=O 1740 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 236.178 (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 236.178) (22%); - H_2O 218 (100); 218 - ^3Me 203 (28); 218 - CO 190 (19); 190 - ^3Me 175 (57).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+109.1} \quad \frac{578}{+115.0} \quad \frac{546}{+134.1} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+274.5} \quad (c = 1.3).$$

10 mg **20** in 2 ml MeOH reduzierte man mit 20 mg NaBH_4 . Nach 5 min zersetzte man mit verd. H_2SO_4 . Nach DC (Et_2O -Petrol 3:1) erhielt man 8 mg **21**, farbloses Öl, IR: 3620 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 238.193 (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ 238.193) (0.5%).

8 β -Acetoxy- α -gurjunen (**23**): Farbloses Öl, IR: OAc 1735, 1250 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 262.193 (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ 262.193) (8%); - AcOH 202 (100); 202 - ^3Me 187 (96).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-80.6} \quad \frac{578}{-81.9} \quad \frac{546}{-92.8} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-160.8} \quad (c = 0.4).$$

8 α -Acetoxy- α -gurjunen (**24**): Farbloses Öl, IR: OAc 1735, 1250 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 262.193 (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ 262.193); - AcOH 202 (93); 202 - ^3Me 187 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-4.9} \quad \frac{578}{-6.3} \quad \frac{546}{-8.1} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-34.8} \quad (c = 0.8).$$

120 mg **24** in 10 ml absol. Et_2O versetzte man mit 20 mg LiAlH_4 . Nach 5 min zersetze man mit verd. H_2SO_4 , nahm in Et_2O auf und reinigte durch DC (Et_2O -Petrol 1:1). Man erhielt 95 mg **25**, farblose Kristalle aus Petrol, Schmp. 86°, identisch mit dem Naturstoff. IR: OH 3620 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 220.182 (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ 220.183) (100%); - H_2O 202 (80); 202 - ^3Me 187 (65).

80 mg **25** in 5 ml CH_2Cl_2 rührte man 12 hr mit 120 mg Pyridinchlorochromat. Nach Zugabe von verd. H_2SO_4 reinigte man den Rückstand der organischen Phase durch DC (Et_2O -Petrol 1:3) und erhielt 33 mg **27**, farbloses Öl, IR: C=O 1665 cm^{-1} .

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-52.6} \quad \frac{578}{-52.9} \quad \frac{546}{-62.5} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-124.5} \quad (c = 0.35).$$

30 mg **27** in 5 ml absol. Et_2O versetzte man mit 10 mg LiAlH_4 . Nach 5 min wurde wie oben aufgearbeitet und durch DC (Et_2O -Petrol 1:1) aufgetrennt. Man erhielt ca 4 mg **25** und 20 mg **26**, farbloses Öl, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren s. Tabelle 4.

9-Geranyl- α -terpinen (**31**): Farbloses Öl, UV (Et_2O) λ_{max} = 267 nm, MS: M^+ m/e 272.251 (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ 272.252) (2%); - ^3Me 257 (1); - $^3\text{C}_5\text{H}_9$ 203 (2); - $^3\text{C}_{10}\text{H}_{19}$ 121 (60); C_5H_9 69 (100). $^1\text{H-NMR}$: 2,3-H ABq 5.60, 5, 6-H s(br) 2.07; 7-H d 1.77 (J = 1); 8-H tq 1.01 (J = 7, 7); 11, 15-H m 5.10; 17-H s(br) 1.57; 18-H s(br) 1.60; 19-H s(br) 1.68; 20-H d 1.01 (J = 7).

Anerkennung—Frau Dr O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal, danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterial, Herrn F. Wright, Nottingham Road, für eine Probe von Denekia capensis und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Zdero, C. und Mahanta, P. K. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1935 (dort weitere Lit.).
2. Bohlmann, F. und Le Van, N. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1189.
3. Herz, W. und Sharma, R. P. (1976) *J. Org. Chem.* **41**, 1021.
4. Bohlmann, F. und Czerson, H. (1978) *Phytochemistry* (im Druck).
5. Palmade, M., Pesenelle, P., Struck, J. und Ourisson, G. (1963) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1950.
6. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) im *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
7. Brieskorm, C. H. und Poehlmann, E (1969) *Chem. Ber.* **102**, 2621.
8. Bevan, C. W., Ekong, D. E. V. und Okogun, J. I. (1968) *J. Chem. Soc. C.*, 1063.
9. Brandt, C. W. und Thomas, B. R. (1952) *Nature* **170**, 1018.
10. Barltrop, J. A. und Bigley, D. B. (1959) *Chem. Ind.*, 1378.
11. Asselineau, C., Bory, S., Fetizon, M. und Laszlo, P. (1961) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1429; Jeffries, P. R. und Payne, T. G. (1965) *Aust. J. Chem.* **18**, 1441.
12. Whitesell, J. K. und Matthews, R. S. (1977) *J. Org. Chem.* **42**, 3878.