

Table 1. ¹H-NMR-data of **2** (270 MHz, δ-values)

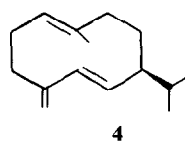
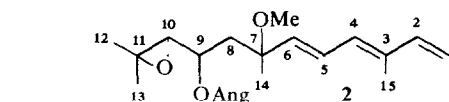
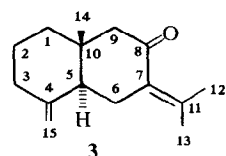
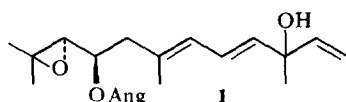
1c-H	<i>d</i> (br) 5.04	10-H	<i>d</i> 2.73
1t-H	<i>d</i> (br) 5.22	12-H	} <i>s</i> 1.29
2-H	<i>dd</i> 6.38	13-H	
4-H	<i>d</i> (br) 6.03	14-H	<i>s</i> 1.38
5-H	<i>dd</i> 6.46	15-H	<i>s</i> (br) 1.85
6-H	<i>d</i> 5.65	OCOR	<i>qq</i> 6.03
8-H	<i>m</i> 2.11		<i>dq</i> 1.96
9-H	<i>ddd</i> 4.92		<i>dq</i> 1.86
OMe	<i>s</i> 3.17		

J(Hz): 1c,2 = 10; 1t,2 = 17; 4,5 = 10; 5,6 = 15; 8,9 = 8; 8',9 = 3.5; 9,10 = 8.

Table 2. ¹H-NMR data of **3** (270 MHz, δ-values)

	C ₆ D ₆	Δ*		Δ*
1,2-H	<i>m</i> 1.3-1.0		9β-H	<i>d</i> 2.32
3α-H	<i>ddd</i> (br) 1.87	0.02	12-H	<i>d</i> 2.09
3β-H	<i>d</i> (br) 2.26	0	13-H	<i>d</i> 1.48
5α-H	<i>dd</i> 1.90	0.20	14-H	<i>s</i> 0.67
6α-H	<i>dd</i> 2.57	0.16	15-H	<i>q</i> 4.81
6β-H	<i>ddqq</i> 2.19	0.14	15'-H	<i>q</i> 4.56
9α-H	<i>d</i> (br) 1.99	0.53		

J(Hz): 3α,3β = 13; 5,6α = 4; 5,6β = 12; 6α,6β = 15; 9α,9β = 15; 6β,12 = 6,13 = 1; 3,15 = 1.3. * Δ-values after addition of 0.1 equivalents of Eu (fod)₃.



tives **1** and **2** may show some relationship of the genus to *Brickellia*, where compounds of this type are common [1]. Further studies, however, are necessary to establish this assumption.

EXPERIMENTAL

IR: Beckman IR9, CCl₄; NMR: Bruker WH 270, δ-values; MS: Varian MAT 711, 70 eV. The air-dried plant material (voucher RMK 7324) was extracted with Et₂O-petrol (1:2) and the extracts first separated by column chromatography (Si gel, act. grade II) and further by TLC (Si gel GF 254) using Et₂O-petrol mixtures. 52 g of roots yielded 8 mg **3**, 3 mg **2** and 12 mg **1**, while 98 g of aerial parts afford 3 mg **4**, 20 mg **3** (Et₂O-petrol, 1:10) and 2 mg **1**.

7-Methoxy-6,7,10,11-tetrahydro-5,6-dehydro-10,11-epoxy-9-angeloyloxy-α-farnesene (**2**). Colourless oil, IR: C=C CO₂R 1720, 1650; *tr* CH=CH 1620, 970; CH=CH₂ 3100, 990, 895 cm⁻¹ UV max (Et₂O) at 269, 280 nm MS: M⁺ *m/e* 348.230

(95%) (calc. for C₂₁H₃₂O₄ 348.230); —Me₂ C CHCHO

Ang 151 (99); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

γ-Selinene-8-one (**3**). Colourless oil, ir: C=C-C=O 1680, 1640; C=CH₂ 3080, 890 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 218.167 (100%) (calc. for C₁₅H₂₂O 218.167); —CH₃ 203 (11); 203 —CO 175 (14).

$$[\alpha]_{24}^D = \frac{589}{-87.4} \quad \frac{578}{-90.8} \quad \frac{546}{-103.3} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-155.3^\circ} \quad (c = 1.8, \text{CHCl}_3)$$

Acknowledgements—We thank the 'Deutsche Forschungsgemeinschaft' for supporting this work and Dr. R. M. King, Smithsonian Institution, Washington, for the plant material.

LITERATURE

1. Bohlmann, F. and Zdero, C. (1969) *Tetrahedron Letters* 5109; Bohlmann, F. and Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 1436.

NEUE GUAJANOLID-DERIVATE AUS *ERLANGAEA INYANGANA**

FERDINAND BOHLMANN und HORST CZERSON

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

(Eingegangen am 23 August 1977)

Key Word Index—*Erlangea inyangana*; Vernoniae; Compositae; new guaianolides.

Aus der hauptsächlich in Afrika vorkommenden Gattung *Erlangea*, Tribus Vernoniae, ist bisher nur *E. rogersii*

*125. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate'; 124. Mitt. Bohlmann, F., Ehlers, D. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 467.

S. Moore untersucht worden [1]. Neben Polyinen kommen hier ungewöhnliche Cumarin- bzw. Chromon-Derivate vor. Die oberirdischen Teile von *E. inyangana* (N. E. Br.) B. L. Burtt, enthalten weder Polyine noch Cumarine. Dagegen isoliert man neben Germacren D

(1) zwei Sequiterpenlactone. Der Hauptinhaltsstoff ist ein Triacetat, dessen Konstitution erst nach partieller Hydrolyse und Überführung in ein Acetonid geklärt werden konnte. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten des Naturstoffs und die der Derivate sind nur vereinbar mit den Konstitutionen 2–4. Entsprechend kommt dem zweiten Lacton die Konstitution 5 zu (s. Tabelle 1). Durch systematische Doppelresonanzexperimente und Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln gelingt es, alle Signale eindeutig zuzuordnen. Bei 2 ergibt sich dadurch die Partialstruktur A mit der Estergruppierung B:

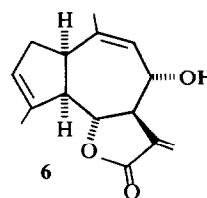
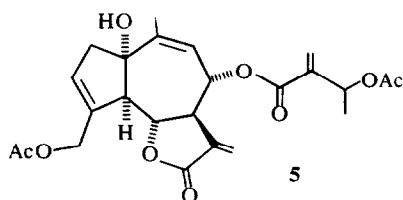
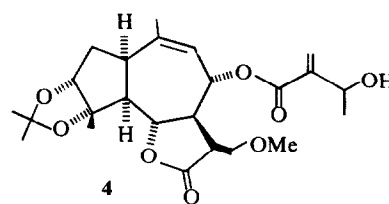
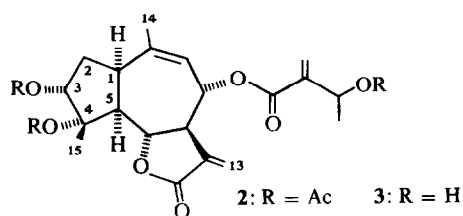
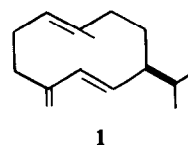
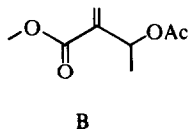
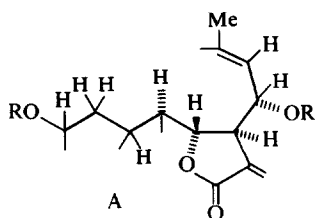
Der fehlende Ringteil muß die Gruppierung >C(Me)OR sein, so daß nur ein Guajanolid vorliegen kann. Offen ist jedoch die Frage, an welcher Stelle die Estergruppierung B und die beiden Acetat-Reste anzuordnen sind. Wir haben daher den Naturstoff partiell verseift. Dabei erhält man ein Triol, bei dem gleichzeitig Methanol an die Methylengruppe angelagert ist. Mit Aceton und Säure bildet sich ein Acetonid, das den C_5 -Säurerest noch enthält. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten dieses Acetonids zeigen klar, daß der C_5 -Säurerest mit der 8α -OH-Gruppe verestert ist und daß somit die Acetoxy-Gruppen an 3α -, 4α - und an dem C_5 -Säurerest stehen müssen.

Bei dem zweiten Lacton, das nur in sehr kleiner Menge isoliert wurde, ist die Konstitution direkt aus den spektroskopischen Daten abzulesen, da nur die Situation am 5-Ring von der bei 2 verschieden ist. Die OH-Gruppe an C-1 ergibt sich allerdings nur indirekt, da die entsprechenden Kopplungen der Wasserstoffe an C-2 und C-5 fehlen. Außerdem beobachtet man eine deutliche Tieffeldverschiebung des 7α -H bedingt durch den De-

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 2–5 (270 MHz, δ -Werte, C_6D_6)

	2	3	4	5
1α -H	ddd 2.01	ddd 1.94	ddd 1.98	—
2α -H	ddd 2.47	ddd 3.24	ddd 2.26	ddd 2.45
2β -H	ddd 1.64	ddd 1.61	ddd 1.59	dd 1.83
3β -H	dd 5.54	dd 4.21	dd 4.14	dd(br) 5.70
5α -H	dd 2.24	dd 2.30	dd 2.34	dd 2.35
6β -H	dd 4.66	dd 4.87	dd 4.91	dd 4.55
7α -H	dddd 2.36	ddd 2.67	ddd 2.63	dddd 2.77
8β -H	dd 5.36	dd 5.57	dd 5.57	dd 5.73
9-H	dq 5.72	dq 5.62	dq 5.73	dq 5.45
11-H	—	dt 3.14	ddd 3.88	—
13-H	d 5.31	dd 3.54	dd 3.48	d 5.21
13'-H	d 6.31	dd 3.73	dd 3.61	d 7.17
14-H	s 1.52	s 1.25	s 1.35	d 4.40
15-H	d 1.43	d 1.42	d 1.43	d 4.56
OAc	s 1.57	—	—	s 1.73
	s 1.70	—	—	s 1.80
	s 1.82	—	—	—
OCOR	s(br) 5.47	s(br) 5.33	s(br) 5.35	s(br) 5.56
	q 5.24	q 3.91	q 4.49	q 5.89
	d 1.06	d 1.12	d 1.18	d 1.84
OMe	—	s 3.06	s 3.04	—
Acetonid	—	—	s 1.43, s 1.47	—

J (Hz): $1\alpha,2\alpha = 7$; $1\alpha,2\beta = 13$; $1\alpha,5\alpha = 7$; $2\alpha,2\beta = 13$; $2\alpha,3\beta = 7$; $2\beta,3\beta = 7$; $5\alpha,6\beta = 11$; $6\beta,7\alpha = 10$; $7\alpha,8\beta = 1.5$; $7,13 = 3$; $7,13' = 3$; $8\beta,9 = 7.5$; $9,15 = 1$; $3,4' = 6.5$; bei 3: $7,11 = 12$; $11,13 = 3.5$; $11,13' = 3.5$; $13,13' = 10$; bei 4: $11,13 = 3.5$; $11,13' = 4.5$; bei 5: $2\alpha,2\beta = 14$; $2\alpha,3 = 8$; $2\alpha,5 = 1$; $2\beta,3 = 7$; $5\alpha,6\beta = 11$; $6\beta,7\alpha = 9$; $7\alpha,8\beta = 7\alpha,8\beta = 2$; $7\alpha,13 = 7\alpha,13' = 3$; $8\beta,9 = 7$; $9,15 = 1$; $3,4' = 7$.



shielding-Effekt der 1α -OH-Gruppe. Bei **2** und **5** handelt es sich um Derivate des Rupicolins A (**6**) [2].

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270, δ -Werte, TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß: optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . 30 g lufttrockene oberirdische Teile (Dr. S. B. Jones, Univ. of Georgia, Dept. of Botany, Herbar Nr. 76-159) wurden grob zerkleinert mit Et_2O -Petrol (1:2) extrahiert, der Extrakt durch SC (Si gel, Akt.-St. II) und anschließend weiter durch DC (Si gel, GF 254) getrennt. Als Laufmittel dienten Petrol- Et_2O -Gemische bzw. EtOAc . Man erhielt 15 mg **1**, 35 mg **2** (Et_2O -Petrol, 5:1) und 4 mg **5** (Et_2O).

3 α ,4 α -Diacetoxy-3,4-dihydro-rupicolin A-(2- α -acetoxyethylacrylat) (2). Zähes, farbloses Öl, IR: γ -Lacton 1775; OAc 1750, 1230; $\text{C}=\text{C CO}_2\text{R}$ 1720, 1660 cm^{-1} . MS: M^+ m/e , $-\text{AcOH}$ 444 (2); 444 $-\text{RCO}_2\text{H}$ 286 (6); 286 $-\text{AcOH}$ 226.099 (75) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 226.099).

$$[\alpha]_{24}^{\text{D}} = \begin{array}{cccc} 589 & 578 & 546 & 436 \text{ nm} \\ -175 & -183 & -210 & -382^\circ \end{array} (c = 2.3)$$

10 mg **2** in 1 ml MeOH rührte man 10 min. bei RT mit 25 mg K_2CO_3 in 0.15 ml H_2O . Nach Zugabe von Wasser nahm man CH_2Cl_2 auf und reinigte durch DC (EtOAc). Man erhielt 6 mg **3**, das in 1 ml Aceton mit 5 mg p -Toluolsulfonsäure 21 hr bei RT stehengelassen wurde. Nach Zugabe von Wasser nahm man in CH_2Cl_2 auf und reinigte durch DC (EtOAc). Man erhielt 5 mg **4**, farbloses Öl, MS: m/e ; $-\text{CH}_3$ 435.202 (3%) (ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_8$ 435.202).

15-Acetoxy-1 β -hydroxy-rupicolin A-(2- α -acetoxyethylacrylat) (5). Zähes, farbloses Öl, IR: OH 3620, 3490; γ -Lacton 1775; OAc 1745, 1235; $\text{C}=\text{C CO}_2\text{R}$ 1725, 1650 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 460 (0.1%) $-\text{AcOH}$ 400.152 (7) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7$ 400.152); $-\text{RCO}_2\text{H}$ 242 (37); $\text{AcOCH}(\text{Me})\text{C}(\text{CH}_2)\text{CO}^+$ 141 (100); 141 $-\text{AcOH}$ 81 (71).

Anerkennung—Herrn Dr. S. B. Jones, Univ. of Georgia, Dept. of Botany, danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung diese Arbeit.

LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 1755.
2. Irwin, M. und Geissman, T. (1973) *Phytochemistry* **12**, 863.

Phytochemistry, 1978, Vol. 17, pp. 570–571 Pergamon Press. Printed in England

NEW GERMACRANOLIDES FROM *DICOMA ANOMALA**

FERDINAND BOHLMANN and NGO LE VAN

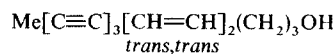
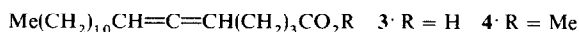
Institute of Organic Chemistry, Technical University, Straße des 17. Juni 135, D 1000 Berlin 12, W. Germany

(Received 21 October 1977)

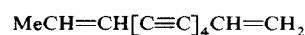
Key Word Index—*Dicoma anomala*; *D. argyrophylla*; Mutisieae; Compositae; new germacranolides.

Abstract—The aerial parts of *D. anomala* contain, besides known compounds, two new 7,8-germacranolides. The structures have been elucidated by spectroscopic methods. *D. argyrophylla* lacks lactones.

The South African genus *Dicoma* has been very little investigated chemically. *D. zeyheri* afforded the acetylenic compounds **1** and **2**, also present in species from the tribe Centaureae, and the allenic acid **3** together with the ester **4** [1]. From *D. anomala* Sond. caffeic acid only has been reported [2]. The roots of *D. anomala* Sond. ssp. *cirsoides* (Harv.) Willd. have now afforded the triynediene **5** [3], while the aerial parts contain **6** [3] and lupeol (**7**) together with some sesquiterpene lactones. The most polar is the known lactone albicolide (**8**) [4], while the main constituent with molecular formula $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7$ must be a diacetate with an additional free hydroxyl group. The $^1\text{H-NMR}$ -data (Table 1) clearly show that the acetate groups are located at C-14 and C-15 and that the remaining O-functions are at C-6 and C-8. To decide



5



6

	9	10	11	12
R	CH_2OAc	CH_2OAc	CHO	CHO
R'	H	Ac	H	Ac

* Part 134 in the series 'Naturally Occurring Terpene Derivatives'; for part 133 see: Bohlmann, F., Brindöpke, G. and Rastogi, R. C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 475