

NEUE SESQUI- UND DITERPENE AUS *BEDFORDIA SALICINA*\*

FERDINAND BOHLMANN und NGO LE VAN

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

(Eingegangen am 13 January 1978)

**Key Word Index**—*Bedfordia salicina*; Senecioneae; Compositae; new eremophilane derivatives; new kolveane derivatives; new sesquiterpene acids related to xanthatine.

**Abstract**—An Australian member of the tribe Senecioneae, *Bedfordia salicina*, contains besides known compounds new dimeric eremophilolides, new kolveane derivatives, a kaurenic acid and several further sesquiterpenes, most of them related to xanthatine. The structures are elucidated mainly by spectroscopic methods and by some chemical transformations. The chemotaxonomic aspects of these findings are discussed briefly.

Im Rahmen der breit angelegten chemischen Untersuchung von Vertretern der Tribus Senecioneae haben wir jetzt eine Art der kleinen australischen Gattung *Bedfordia*, *Bedfordia salicina* DC., Subtribus Senecioninae, näher untersucht, da bisher keine Angaben über Inhaltsstoffe bekannt sind. Die Pflanze wurde aus Samen angezogen. Die Wurzeln enthalten das bekannte Furanoeremophilol 1, Pentadec-1-en (2), Ligularenolid (3), das Chromanon 4 und das Zimtsäurederivat 5. Daneben isoliert man zwei schwer trennbare, isomere Verbindungen der Summenformel  $C_{30}H_{38}O_4$ , die beide im Massenspektrometer als Basis-Peak  $m/e$  231 ( $C_{15}H_{19}O_2$ ) aufweisen. Demnach handelt es sich offensichtlich um dimere Sesquiterpene. Während das eine Isomere nach dem NMR-Spektrum völlig symmetrisch sein muß, ist das zweite unsymmetrisch. Beim Erhitzen mit *p*-Toluolsulfinsäure in Methanol erhält man Ligularenolid und einen Methylester, dem auf Grund der spektroskopischen Daten die Konstitution 13 zukommen dürfte. Dieses Ergebnis sowie die spektroskopischen Daten der Dimeren (s. Tabelle 1) sprechen für die Konstitution

eines an C-8 dimerisierten 1,8-Dihydroligularenolids. Modell-Betrachtungen führen zu dem Schluß, daß für das symmetrische Dimere die Konstitution 6 und für das unsymmetrische 7 wahrscheinlich ist. Das würde die beobachteten Unterschiede in den NMR-Spektren gut erklären. Bei 7 gelangen offenbar 9- und 9'-H in den Shielding-Bereich des Lactonrings, während die 4'-Methylgruppe in den Deshielding-Bereich der Carbonylgruppe gelangt. Bei 6 ist keine Beeinflussung der 9-H-Atome zu erwarten, da sie, wie aus dem Modell zu ersehen ist, nicht in den Bereich jeweils des zweiten Molekülteils gelangen. Auch die unterschiedliche Lage für die jeweiligen 6 $\alpha$ -bzw. 6 $\beta$ -H bei 7 sind nach dem Modell verständlich. Die säurekatalysierte Spaltung wird offenbar durch Protonierung eines Lactonringes eingeleitet, wobei unter Eliminierung 3 und 9 gebildet werden. 9 wird dann nach Methanolysen des Lactonringes und mehreren Umlagerungen in 13 übergeführt.

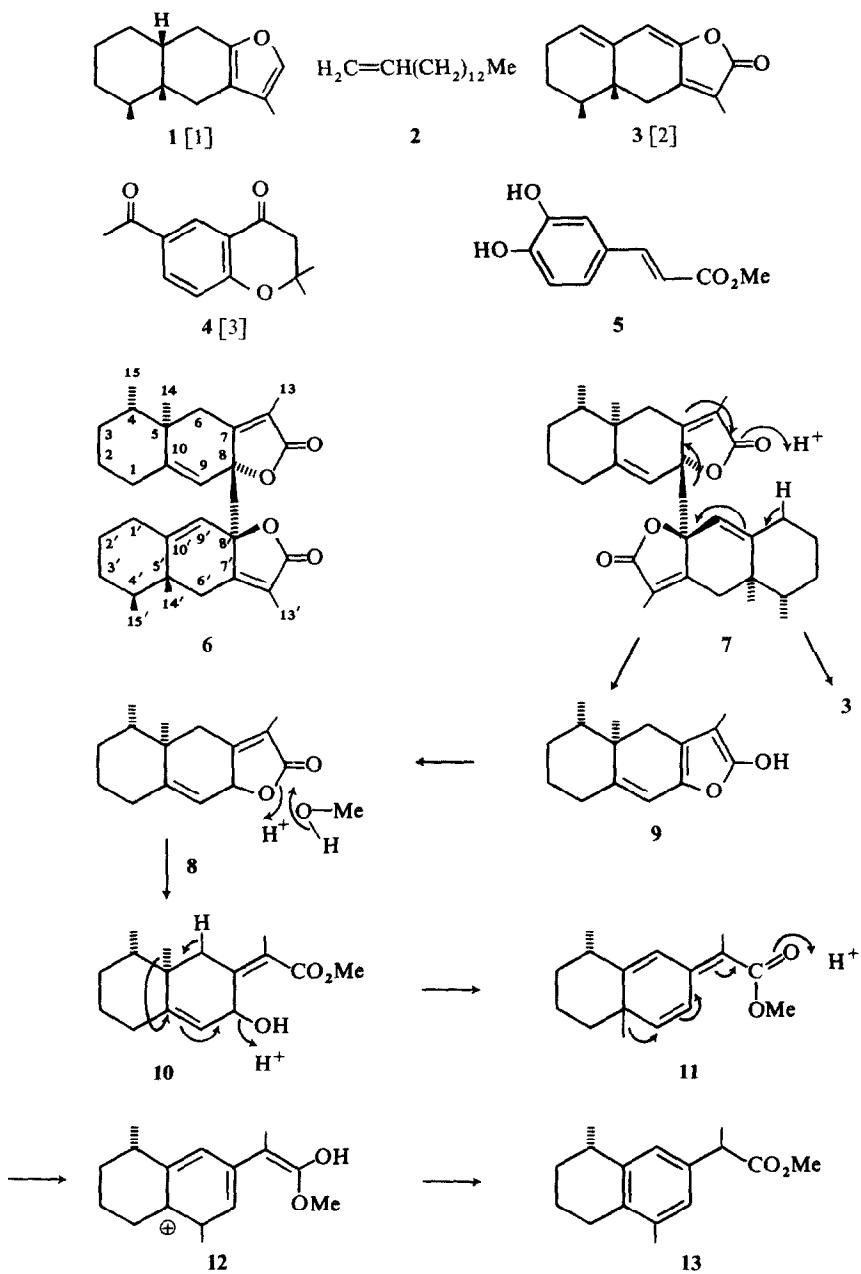
Im Anschluß an 6 und 7 eluiert man noch ein Gemisch von drei Diterpenalkoholen, deren Konstitutionen bei den Inhaltsstoffen der oberirdischen Teile diskutiert werden. Diese enthalten ebenfalls 1, 2, 3, 6, Caryophyllen (14) sowie komplexe Gemische mehrerer Di- und Sesquiterpene, die nur sehr schwierig zu trennen sind, zumal die einzelnen Verbindungen in sehr unterschiedlichen

\* 145. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate'; 144. Mitt.: Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Chem. Ber.* im Druck.

Tabelle 1.  $^1H$ -NMR-Daten von 6, 7, 13, 34 und 35 (270 MHz,  $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard,  $CDCl_3$ )

	6	7	13	34	35
1-H	<i>m</i> 2.16	<i>ddd</i> 2.23	<i>m</i> 2.1	<i>m</i> 2.58	<i>m</i> 2.35
4-H	<i>m</i> 1.72		<i>m</i> 1.8	<i>ddq</i> 2.91	<i>m</i> 1.87
6 $\alpha$ -H	<i>d(br)</i> 2.36	<i>d(br)</i> 2.79	<i>d(br)</i> 2.89	<i>s(br)</i> 6.92	<i>d(br)</i> 2.30
6 $\beta$ -H	<i>d</i> 2.67	<i>d</i> 2.95	<i>d</i> 2.67		<i>d</i> 2.83
8-H	—	—	—	<i>s(br)</i> 6.98	—
9-H	<i>s(br)</i> 5.60	<i>d</i> 5.11	<i>d</i> 5.09	—	<i>dd</i> 5.82
12-H	—	—	—	<i>q</i> 3.65	—
13-H	<i>d</i> 1.79	<i>d</i> 1.86	<i>d</i> 1.85	<i>d</i> 1.48	<i>s(br)</i> 1.98
14-H	<i>s</i> 0.86	<i>s</i> 0.86	<i>s</i> 1.19	<i>s</i> 2.20	<i>s</i> 1.04
15-H	<i>d</i> 0.93	<i>d</i> 0.95	<i>d</i> 0.93	<i>d</i> 1.29	<i>d</i> 0.96
OMe	—	—	—	—	<i>s</i> 3.78

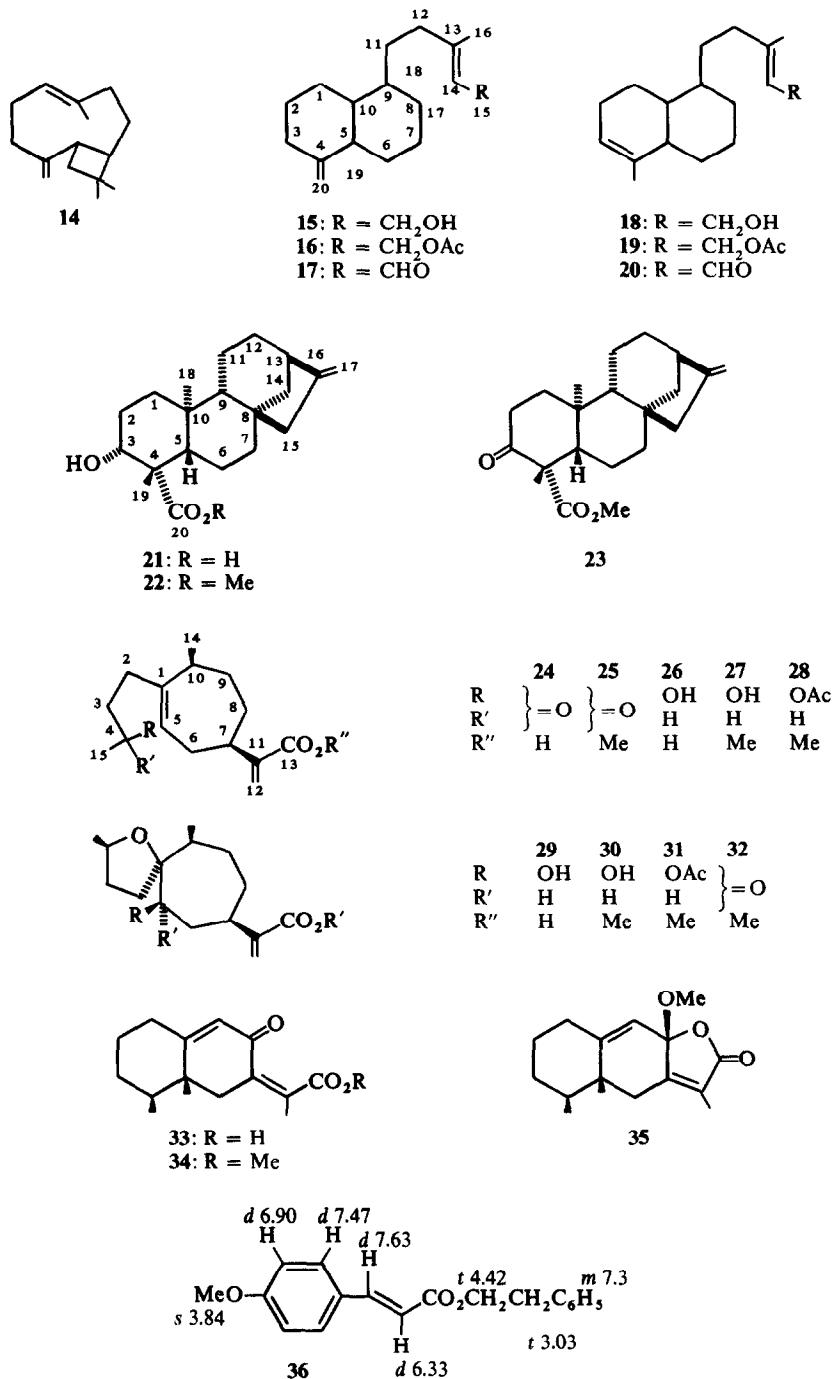
$J$ (Hz): 1, 9 ~ 1; 4, 15 = 7; 6, 6 = 14; 6 $\alpha$ , 13 = 1; 13: 3 $\alpha$ , 4 $\alpha$  = 3; 3 $\beta$ , 4 $\alpha$  = 8; 12, 13 = 7.



Mengen vorliegen. Bei den meisten Substanzen handelt es sich um Säuren, die teilweise als Kaliumsalze von Neutralteilen abgetrennt und als Methylester gereinigt wurden. Die bereits erwähnten drei Diterpenalkohole ließen sich nicht vollständig trennen. Erst nach Mangan-dioxid-Oxidation konnten zwei der erhaltenen Aldehyde an Silbernitrat-imprägnierten Kieselgel-Platten rein gewonnen werden, die Acetate wurden dagegen nicht rein erhalten. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Alkohole, Acetate und Aldehyde zeigen jedoch, daß Kolaven-Derivate vorliegen dürften. Die Konfigurationen der 14,15-Doppelbindung folgt aus der Tieffeld-Verschiebung von 16-H beim Übergang der Alkohole in die

Aldehyde. Alle Daten sind am besten vereinbar mit den Konstitutionen 15-20 (s. Tabelle 2), jedoch können die Konfigurationen an C-5, 8, 9 und 10 nicht als gesichert angesehen werden. 18 ist offenbar nicht identisch mit dem bekannten Kolavenol [4], da die optische Drehung entgegengesetzt ist. Ein 3 $\alpha$ -Hydroxyderivat von 15 [5] ist ebenfalls linksdrehend. Wahrscheinlich wäre also für 15 und 18 eine Konfiguration mit 4 $\beta$ , 8 $\beta$ , 9 $\beta$ -Methyl anzunehmen. Leider fehlen NMR-Daten für Kolavenol [10].

Außerdem isoliert man eine Diterpensäure, bei der es sich offensichtlich um 21 handelt. Der Methylester gibt mit Chromsäure/Pyridin das Keton 23. 21 ist identisch



mit dem aus dem früher isolierten Angelicat erhaltenen Alkhol [6] (s. Tabelle 3). Leider wurde dort versehentlich die 3 $\beta$ -Konfiguration angegeben, alle Derivate sind in 3 $\alpha$ -zu korrigieren.

Hauptinhaltsstoff ist eine Sesquiterpenhydroxysäure, die als Methylester mit Chromsäure/Pyridin oxidiert wird. Man erhält so ein Keton, das identisch ist mit dem Methylester einer ebenfalls isolierten Ketosäure. Weiterhin ergibt der Hydroxyester mit Acetanhydrid ein Acetat. Die spektroskopischen Daten der Naturstoffe und die der Derivate (s. Tabelle 4) zeigen, daß das C-Gerüst

dem des Xanthatins [7] entspricht, sie sind am besten vereinbar mit den Konstitutionen 24-28. Systematische Doppelresonanzmessungen, auch in verschiedenen Lösungsmitteln, sprechen für die angegebenen Konfigurationen. 24 möchten wir 4-Oxo-bedfordiasäure nennen.

Bei der polarsten Säure, die als Methylester isoliert wurde, handelt es sich nach dem Massenspektrum um eine Hydroxysäure, die noch eine zusätzliche *O*-Funktion enthält. Mit Acetanhydrid erhält man ein Monoacetat und bei der Oxidation ein Monoketon, deren IR-Spektren erkennen lassen, daß keine weitere OH-

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **15–20** (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	$\Delta^*$	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	$\Delta^\dagger$
3 $\alpha$ -H	<i>ddd(br)</i> 2.30	<i>ddd(br)</i> 2.31	<i>ddd(br)</i> 2.30	0.05	<i>s(br)</i> 5.20	<i>s(br)</i> 5.20	<i>s(br)</i> 5.28	0.11
3 $\beta$ -H	<i>d(br)</i> 2.10	<i>d(br)</i> 2.11	<i>d(br)</i> 2.11	0.05				
14-H	<i>t(br)</i> 5.39	<i>t(br)</i> 5.31	<i>dq</i> 5.86	1.64	<i>t(br)</i> 5.42	<i>t(br)</i> 5.34	<i>d(br)</i> 5.91	2.89
15-H	<i>d</i> 4.15	<i>d</i> 4.56	<i>d</i> 9.97	1.49	<i>d</i> 4.17	<i>d</i> 4.58	<i>d</i> 9.99	2.75
16-H	<i>s(br)</i> 1.66	<i>s(br)</i> 1.69	<i>d</i> 2.16	0.49	<i>s(br)</i> 1.68	<i>s(br)</i> 1.69	<i>d</i> 2.19	0.86
17-H	<i>d</i> 0.80	<i>d</i> 0.81	<i>s</i> 0.81	0.16	<i>d</i> 0.79	<i>d</i> 0.80	<i>d</i> 0.75	0.29
18-H	<i>s</i> 0.73	<i>s</i> 0.74	<i>s</i> 0.76	0.14	<i>s</i> 0.82	<i>s</i> 0.82	<i>s</i> 0.83	0.23
19-H	<i>s</i> 1.05	<i>s</i> 1.05	<i>s</i> 1.05	0.09	<i>s</i> 1.05	<i>s</i> 1.04	<i>s</i> 1.05	0.14
20-H	<i>s(br)</i> 4.51	<i>s(br)</i> 4.50	<i>d</i> 4.52	0.08	<i>s(br)</i> 1.69	<i>s(br)</i> 1.69	<i>s(br)</i> 1.68	0.10
OAc	—	<i>s</i> 2.05	—	—	—	<i>s</i> 2.06	—	—

$J(\text{Hz})$  (**15–17**): 2 $\alpha$ , 3 $\alpha$  = 4; 2 $\beta$ , 3 $\alpha$  = 3 $\alpha$ , 3 $\beta$  = 13; 3 $\alpha$ , 20 = 1.3; 8, 17 = 7; 14, 15 = 7, **18–20**: 8, 17 = 7; 14, 15 = 7; 14, 16 = 1.5.

\*  $\Delta$ -Werte nach Zusatz von ca 0.2 Äquivalenten  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ;  $\dagger$  nach Zusatz von ca 0.3 Äquivalenten.

Tabelle 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **22** und **23** (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

	<b>22</b>	<b>23</b>	$\Delta^*$
2 $\alpha$ -H	—	<i>ddd</i> 2.95	0.71
2 $\beta$ -H	<i>d(br)</i> 1.93	<i>ddd</i> 2.39	0.73
3 $\beta$ -H	<i>ddd</i> 3.07	—	—
13 $\alpha$ -H	<i>s(br)</i> 2.65	<i>s(dr)</i> 2.68	0.04
14 $\alpha$ -H	<i>dd</i> 1.15	<i>dd</i> 1.15	—
15-HI	<i>s(br)</i> 2.06	<i>s(br)</i> 2.07	0.06
17-H	<i>s(br)</i> 4.81	<i>s(br)</i> 4.82	0.02
17'-H	<i>s(br)</i> 4.75	<i>s(br)</i> 4.76	0.02
18-H	<i>s</i> 0.82	<i>s</i> 1.13	0.29
19-H	<i>s</i> 1.40	<i>s</i> 1.36	0.60
OMe	<i>s</i> 3.68	<i>s</i> 3.69	0.20

$J(\text{Hz})$  **22**: 2 $\alpha$ , 3 $\beta$  = 3 $\beta$ , OH = 12; 2 $\beta$ , 3 $\beta$  = 4; 13, 14 = 4; 14, 14' = 12 **23**: 1 $\alpha$ , 2 $\alpha$  = 6.5; 1 $\alpha$ , 2 $\beta$  = 5; 1 $\beta$ , 2 $\alpha$  = 2 $\alpha$ , 2 $\beta$  = 14; 1 $\beta$ , 2 $\beta$  = 2; 13, 14 = 4; 14, 14' = 12. \*  $\Delta$ -Werte nach Zusatz von ca 0.1 Äquivalenten  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .

Funktion vorhanden ist. Demnach muß es sich bei der letzten C-Funktion um eine Ether-Gruppierung handeln. Doppelresonanzmessungen, auch nach Zusatz von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , stehen im Einklang mit den Konstitutionen und Konfigurationen **29–32** (s. Tabelle 4). So spricht die tiefe Lage von 2 $\alpha$ -H und die entsprechende Verschiebung

nach Zusatz von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  für die Konfiguration an C-1. Das gilt auch für die an C-10, da das 10-H ebenfalls mit  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  stark verschoben wird. Die Kopplungen für 5-H sprechen für die 5 $\beta$ -Stellung der OH-Gruppe und die für 7-H für die 7 $\beta$ -Stellung der Estergruppierung. Da bisher alle bekannten Sesquiterpene diese Konfiguration an C-7 besitzen, dürfte auch die absolute Konfiguration der angegebenen entsprechen. Wir möchten **29** Cyclobedfordiasäure nennen. Biogenetisch sind **24** und **26** sicher Vorstufen der Lactone vom Typ des Xanthatins [7]. So würde z. B. **24** nach Oxidation an C-8 das Tomentosin [8] bzw. das Epimere aus *Inula*-Arten isolierte Lacton liefern [8]. Auch die Lactone, die sich von **26** ableiten, kommen in *Inula*-Arten vor [9].

Neben **21** isoliert man aus der Etherfraktion nach Umsetzung mit Diazomethan zwei Verbindungen, deren spektroskopische Daten (s. Tabelle 5) gut vereinbar mit den Konstitutionen **34** und **35** sind. Demnach dürfte **33** als Naturstoff vorliegen, der evtl. teilweise in der Halbacylal-Form mit Diazomethan reagiert und so neben **34** auch **35** liefert. Schließlich erhält man den Zimtsäureester **36**.

Die Inhaltsstoffe von *Bedfordia salicina* DC. lassen erkennen, daß sie nur zum Teil dem typischen Vertreter der Tribus Senecioneae entsprechen (**1–3**, **6**, **7**, **14** und

Tabelle 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **25**, **27**, **28**, **30**, **31** und **32** (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

	<b>25</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>	$\Delta$
2 $\alpha$	<i>m</i> 2.53	<i>m</i> 2.06	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0–1.5	<i>m</i> 2.0–1.6	<i>ddd</i> 2.72	0.28
2 $\beta$	<i>m</i> 2.26	<i>m</i> 1.55	<i>m</i> 1.65		<i>m</i> 1.95	<i>m</i> 1.60	0.10
3-H	—	<i>ddq</i> 3.82	<i>ddq</i> 4.89	<i>dq(br)</i> 4.06	<i>dq(br)</i> 3.97	<i>dq(br)</i> 4.21	0.12
4-H	<i>dd(br)</i> 5.42	<i>dd(br)</i> 5.46	<i>dd(br)</i> 5.42	<i>dd</i> 3.54	<i>dd</i> 4.87	—	0.15
5-H	<i>m</i> 2.26	<i>dd(br)</i> 2.23	<i>m</i> 2.2	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0	<i>ddd</i> 3.08	0.35
6 $\alpha$ -H	<i>dd(br)</i> 2.04	<i>m</i> 2.07	<i>m</i> 2.05	<i>m</i> 2.70	<i>m</i> 2.81	<i>dd</i> 2.24	0.47
6 $\beta$ -H	<i>m</i> 2.50	<i>m</i> 2.50	<i>m</i> 2.50	<i>m</i> 1.95	<i>m</i> 1.95	<i>ddddd</i> 3.58	0.26
7 $\alpha$ -H	<i>m</i> 2.30	<i>ddq</i> 2.34	<i>m</i> 2.30	<i>d</i> 6.11	<i>d</i> 6.12	<i>d</i> 6.10	0.42
10 $\alpha$ -H	<i>d</i> 6.12	<i>d</i> 6.12	<i>d</i> 6.11	<i>d</i> 6.12	<i>d</i> 6.10	<i>d</i> 6.16	0.17
12-H	<i>dd</i> 5.52	<i>dd</i> 5.53	<i>dd</i> 5.52	<i>dd</i> 5.52	<i>dd</i> 5.48	<i>dd</i> 5.55	0.10
12'-H	<i>d</i> 1.11	<i>d</i> 1.12	<i>d</i> 1.11	<i>d</i> 0.98	<i>d</i> 0.96	<i>d</i> 0.82	0.15
14-H	<i>s</i> 2.16	<i>d</i> 1.21	<i>d</i> 1.23	<i>d</i> 1.27	<i>d</i> 1.16	<i>d</i> 1.25	0.13
OMe	<i>s</i> 3.75	<i>s</i> 3.76	<i>s</i> 3.76	<i>s</i> 3.75	<i>s</i> 3.70	<i>s</i> 3.77	0.17
OAc	—	—	<i>s</i> 2.04	—	<i>s</i> 2.05	—	—

$J(\text{Hz})$ : 7, 12 = 12, 12 = 1; 10, 14 = 7; **25**, **27**, **28**: 5, 6 $\alpha$  = 10; 5, 6 $\beta$  = 4, **27**/**28**: 3, 4 = 4, 15 = 6; **30**–**32**: 3, 4 = 9; 4, 15 = 6; **30**/**31**: 5, 6 $\alpha$  = 11; 5, 6 $\beta$  = 4; **32**: 2 $\alpha$ , 2 $\beta$  = 12; 2 $\beta$ , 3 $\alpha$  = 7, 2 $\alpha$ , 3 $\beta$  = 2; 3 $\alpha$ , 4 $\alpha$  = 4 $\alpha$ , 15 = 6; 6 $\alpha$ , 6 $\beta$  = 17, 6 $\alpha$ , 7 $\alpha$  = 6; 6 $\alpha$ , 8 $\beta$  = 1.5; 6 $\beta$ , 7 $\alpha$  = 11; 7 $\alpha$ , 8 $\alpha$  = 1; 7 $\alpha$ , 8 $\beta$  = 10; 7 $\alpha$ , 12 = 1.

33). Die Typen der Hauptinhaltsstoffe (**24** und **26** bzw. **21**) sind dagegen bisher nicht aus Vertretern dieser Tribus isoliert worden. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob diese Verbindungen für die Gattung charakteristisch sind und ob sie in anderen Gattungen dieser Tribus vorkommen.

Tabelle 5.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **34** und **35** (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

	34	35
1-H	<i>m</i> 2.4–2.1	<i>m</i> 2.13
6 $\alpha$ -H	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 2.30	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 2.24
6 $\beta$ -H	<i>d</i> 2.83	<i>d</i> 2.70
9-H	<i>dd</i> 5.82	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 5.66
13-H	<i>d</i> 1.98	<i>d</i> 1.88
14-H	<i>s</i> 1.04	<i>s</i> 0.90
15-H	<i>d</i> 0.96	<i>d</i> 0.95
OMe	<i>s</i> 3.78	<i>s</i> 3.20

$J$ (Hz):  $6\alpha, 9 = 6\alpha, 12 = 1.5$ ;  $6\alpha, 6\beta = 14$ ;  $4, 15 = 7$ .

## EXPERIMENTELLES

IR. Beckman IR 9,  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CHCl}_3$ ;  $^1\text{H-NMR}$ . Bruker WH 270; MS. Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation. Perkin-Elmer-Polarimeter,  $\text{CHCl}_3$ . Die frisch zerleinerten Pflanzenteile (Herbar 77/932, aus Samen vom Botanischen Garten Tasmania, nach 4 Jahren geerntet) extrahierte man bei Raumtemp. mit  $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt.-St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten  $\text{Et}_2\text{O}$ -petrol (30–60°)-Gemische. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Verbindungen. 3 kg Wurzeln lieferten 55 mg **1**, 10 mg **2**, 12 mg **3**, 20 mg **6** ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol 1:1), 10 mg **7** ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol 1:1), 10 mg **15** und **18** (*ca* 9:1), 30 mg **4** und 15 mg **5**. 15 kg oberirdische Teile ergaben 100 mg **1**, 20 mg **2**, 65 mg **14**, 80 mg **3**, 150 mg **36**, 30 mg **6**, 100 mg **15** und **18** ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:1) (*ca* 7:2), noch ein drittes Diterpen enthaltend, 750 mg **24** ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), 8 g **26** ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), 2 g **21** ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), 40 mg **33** ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) und 20 mg **29** ( $\text{Et}_2\text{O}$ -MeOH, 10:1). Die Carbonsäuren **21**, **24**, **29** und **33** konnten erst nach Veresterung mit Diazomethan getrennt werden bzw. sie wurden auch als Kaliumsalze von Neutralteilen abgetrennt (MeOH-Lösung mit KOH-Lösung neutralisiert und nach Zugabe von Wasser Neutralteile abgetrennt).

$9\beta,9'\beta$ -*Bis*-1,8-dihydroligularenolid (**6**). Farblose Kristalle aus  $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, Schmp. 186°–IR. Lacton 1760;  $\text{C}=\text{C}$  1660  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$  *m/e* 462.277 (12 %) (ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_4$  462.277);  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2$  231.138 (100); 231 – CO 203 (27); 203 –  $^3\text{Me}$  188 (34); 203 – CO 175 (81).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+87.6} \frac{578}{+91.7} \frac{546}{+105.4} \frac{436 \text{ nm}}{+194.9^\circ} (c = 0.41)$$

$9\beta,9'\alpha$ -*Bis*-1,8-dihydroligularenolid (**7**). Farblose Kristalle aus  $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, Schmp. 203–204°. IR. Lacton 1760;  $\text{C}=\text{C}$  1680, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$  *m/e* 462.277 (5) ( $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_4$ );  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2$  231.138 (100); 231 – CO 203 (12); 203 –  $^3\text{Me}$  188 (14); 203 – CO 175 (33).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+94.0} \frac{578}{+98.2} \frac{546}{+113.0} \frac{436 \text{ nm}}{+207.2^\circ} (c = 0.57)$$

10 mg **6** bzw. **7** wurden in 3 ml MeOH 5 hr mit 10 mg *p*-Toluolsulfosäure zum Sieden erhitzt. Nach DC (2  $\times$   $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:3) erhielt man 2 mg **3** und 5 mg **13**, farbloses Öl. IR.  $\text{CO}_2\text{R}$  1740  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$  *m/e* 246.161 (62 %) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ); –  $^3\text{Me}$  231 (24); –  $^3\text{CO}_2\text{Me}$  187 (100).

*Bedfordiaditerpenalkohol* (**15**). Nicht frei von **18** erhaltenes farbloses Öl. IR. OH 3630;  $\text{C}=\text{CH}_2$  900  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$  *m/e* 290.261 (3 %) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ ); –  $^3\text{Me}$  275 (2); –  $^3\text{H}_2\text{O}$  272 (2); 272 –  $^3\text{Me}$  257 (2); –  $^3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CHCH}_2\text{OH}$  191 (52);  $\text{C}_7\text{H}_{11}^+$  95 (11). 10 mg **15** erwärmt man 30 min mit 1 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$

auf 70°. Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:10) erhielt man 8 mg **16**, nicht frei von **19**, farbloses Öl. IR. OAc 1740, 1260;  $\text{C}=\text{C}$  1670, 1635;  $\text{C}=\text{CH}_2$  890  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$  *m/e* 332.272 (13 %) ( $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ); –  $^3\text{Me}$  317 (3); –  $^3\text{H}_2\text{O}$  314 (2); – AcOH 272 (17); –  $^3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CHCH}_2\text{OAc}$  191 (56);  $\text{C}_7\text{H}_{11}^+$  95 (100);  $\text{MeCO}^+$  43 (52). 20 mg **15** rührte man in 3 ml Ether 1 hr mit 120 mg  $\text{MnO}_2$ . Nach DC ( $\text{AgNO}_3$ -imprägniertes Si gel, 3  $\times$   $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:10) erhielt man 15 mg **17**, farbloses Öl. IR.  $\text{C}=\text{CCHO}$  2730, 1680, 1630;  $\text{C}=\text{CH}_2$  895  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$  *m/e* 288.245 (4 %) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ ); –  $^3\text{Me}$  273 (4); –  $^3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Me})=\text{CHCHO}$  191 (22);  $\text{C}_7\text{H}_{11}^+$  95 (100).  $[\alpha]_{D} = +8.6^\circ$  ( $c = 1.5$ ).

*Isobedfordiaditerpenalkohol* (**18**). Farbloses, nicht frei von **15** erhaltenes Öl. IR. OH 3630;  $\text{C}=\text{C}$  1620  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$  *m/e* 290.261 (3 %) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ ). (Fragmente analog **15**). 10 mg **18** wurden wie oben acetyliert. Man erhielt 7 mg **19**, nicht frei von **16**, farbloses Öl. IR. OAc 1740, 1250  $\text{cm}^{-1}$ . 20 mg **18** wurden wie oben mit  $\text{MnO}_2$  oxidiert. Man erhielt 15 mg **20**, farbloses Öl. IR.  $\text{C}=\text{CCHO}$  2730, 1680, 1630  $\text{cm}^{-1}$ .  $[\alpha]_{D} = +7.9^\circ$  ( $c = 1.5$ ).

*3 $\alpha$ -Hydroxy-ent-kaurensäuremethylester* (**22**). Farblose Kristalle aus Ether, Schmp. 65–66°. IR. OH (brückengebunden) 3560;  $\text{CO}_2\text{R}$  1710;  $\text{C}=\text{CH}_2$  1660, 880  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$  *m/e* 332.235 (20 %) ( $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3$ ); –  $^3\text{H}_2\text{O}$  314 (16); – MeOH 300 (12); 314 –  $^3\text{Me}$  299 (10);  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-70.8} \frac{578}{-74.0} \frac{546}{-84.3} \frac{436 \text{ nm}}{-144.0^\circ} (c = 0.37)$$

20 mg **22** in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  rührte man 12 hr mit 50 mg  $\text{CrO}_3$ /Pyridin-Komplex. Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:3) erhielt man 15 mg **23**, farbloses Öl. IR.  $\text{CO}_2\text{R}$ , CO 1720;  $\text{C}=\text{CH}_2$  880  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$  *m/e* 330.220 (100 %) ( $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$ ); –  $^3\text{Me}$  315 (10); –  $^3\text{OHO}$  299 (20); 315 – CO 287 (70); 299 – CO 271 (44); 299 – CO 270 (42); 270 –  $^3\text{Me}$  255 (65);  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  91 (80).

*4-Oxobedfordiasäuremethylester* (**25**). Dargestellt aus der Säure mit Diazomethan, farbloses Öl. IR.  $\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$  1725, 1630;  $\text{C}=\text{CH}_2$  910  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$  *m/e* 264.173 (6 %) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$ ); –  $^3\text{Me}$  249 (3); –  $^3\text{H}_2\text{O}$  246 (6); – MeOH 282 (15);  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-31.6} \frac{578}{-32.9} \frac{546}{-37.4} \frac{436 \text{ nm}}{-62.2^\circ} (c = 1.9)$$

*4-Hydroxybedfordiasäure* (**26**). Farblose Kristalle aus Ether, Schmp. 106°. IR. OH 3320;  $\text{CO}_2\text{H}$  3600–2400, 1700;  $\text{C}=\text{CH}_2$  1640  $\text{cm}^{-1}$ .

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-48.6} \frac{578}{-50.5} \frac{546}{-57.9} \frac{436 \text{ nm}}{-99.8^\circ} (c = 2.2, \text{MeOH})$$

50 mg **26** wurden mit Diazomethan verestert. Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:1) erhielt man 45 mg **27**, farbloses Öl. IR. OH 3620;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1725, 1630  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$  *m/e* 266.188 (3 %) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$ ); –  $^3\text{Me}$  251 (3); – MeOH 234 (41); –  $\text{HCO}_2\text{Me}$  206 (28); 234 –  $^3\text{CH}(\text{OH})\text{Me}$  189 (33);  $\text{C}_6\text{H}_7^+$  79 (100); MeCHOH 45 (60). 20 mg **27** erwärmt man 30 min mit 1 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  auf 70°. Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:1) erhielt man 17 mg **28**, farbloses Öl. IR.  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ , OAc 1730, 1630, 1250  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$  *m/e* 308.199 (4 %) ( $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4$ ); – MeOH 276 (8); – AcOH 248 (52);  $\text{MeCO}^+$  43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-57.3} \frac{578}{-60.5} \frac{546}{-70.4} \frac{436 \text{ nm}}{-141.4^\circ} (c = 1.6)$$

20 mg **27** in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  rührte man 12 hr mit 50 mg Chromsäure/Pyridin-Komplex. Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:1) erhielt man 15 mg **25**, identisch mit dem aus **24** erhaltenen Ester.

*Cyclobedfordiasäuremethylester* (**30**). Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl. IR. OH 3620;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1725, 1630  $\text{cm}^{-1}$ . 10 mg **30** erwärmt man 30 min mit 1 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  auf 70°. Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:1) erhielt man 10 mg **31**, farbloses Öl. IR. OAc 1740, 1245;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1725, 1630  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$  *m/e* 324.194 (5 %) ( $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_5$ ); – Keten 282 (4); – AcOH 264 (5); 264 –  $^3\text{Me}$  249 (6);  $\text{MeCO}^+$  43 (100). 10 mg **30** wurden wie oben mit Chromsäure/Pyridin oxidiert. Nach DC  $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:1) erhielt man 8 mg **32**, farbloses Öl. IR.  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1725,

1630: CO 1700  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  280.167 (11%) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$ );  
 $-\text{CO}$  252 (10);  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2^+$  125 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ}^\lambda = \frac{589}{+20.2} \quad \frac{578}{+20.6} \quad \frac{456}{+22.4} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+27.4^\circ} (c = 0.54)$$

*3 $\beta$ ,4 $\beta$ -Dimethyl-7 $\beta$ -(1-carbomethoxy-ethyl)-9,10-dehydrodecal-8- $\alpha$ -on (34).* Farbloses Öl, dargestellt durch Veresterung von 33. IR.  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1730, 1630;  $\text{C}=\text{CCO}$  1670  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  262.157 (42%) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$ );  $-\text{CO}$  234 (100);  $-\text{OMe}$  231 (26).

$$[\alpha]_{24^\circ}^\lambda = \frac{589}{+32.6} \quad \frac{578}{+34.8} \quad \frac{546}{+40.8} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+90.0^\circ} (c = 0.5)$$

*1,9-Dihydro-8-methoxy-ligularenolid (35).* Farbloses Öl, erhalten durch Umsetzung von 33 mit Diazomethan. IR. Lacton 1770  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  262.157 (5%) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$ );  $-\text{CO}$  234 (68);  $-\text{OMe}$  231 (75); 231  $-\text{CO}$  203 (100); 203  $-\text{CO}$  175 (26).

$$[\alpha]_{24^\circ}^\lambda = \frac{589}{-36} \quad \frac{578}{-40} \quad \frac{546}{-48} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-100^\circ} (c = 0.3)$$

*4-Methoxyzimtsäure- $\beta$ -phenylethylester (36).* Farbloses Öl. IR.  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1710, 1640; Aromat 1600, 1510  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  282.126 (11%) ( $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$ );  $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}^+$  178 (100);  $\text{MeO C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCO}^+$  161 (45).

*Anerkennung*—Herrn Dr. G. Jeffrey, Kew Gardens, danken wir für die Überprüfung des Herbarts, dem Botanischen Garten von Tasmania für die Samen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

1. Ishii, H., Toyo, T. und Minato, H. (1966) *J. Chem. Soc. D* 1545.
2. Tanahashi, Y., Ishizaki, Y. und Takahashi, T. (1968) *Tetrahedron Letters* 3739.
3. Bohlmann, F., Zdero, C. und Lonitz, M. (1977) *Phytochemistry* **16**, 515.
4. Mistra, R., Pandey, R. C. und Dev, S. (1964) *Tetrahedron Letters* 3751.
5. Ekong, D. E. U. und Okogun, J. I. (1969) *J. Chem. Soc. C* 2153.
6. Bohlmann, F. und LeVan, N. (1977) *Phytochemistry* **16**, 579.
7. Deuel, P. G. und Geissman, T. A. (1957) *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 3778.
8. Rodriguez, E., Yoshioka, H. und Mabry, T. J. (1971) *Phytochemistry* **10**, 1145.
9. Bohlmann, F., Mahanta, P. K., Jakupovic, J., Rastogi, R. C. und Natu, A. A. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1165.
10. Anmerkbeider Korr.: Durch Vergleich der NMR-Daten mit denen von Kovalensäure und denen der Hydrierungsprodukte ist die angegebene Konfiguration weitgehend gesichert (Herrn Dr S. Dev danken wir für eine Vergleichsprobe).