

(52). 6- β -D-glucopyranosyl oleate: 642 (0.3), 627 (0.1), 552 (1), 537 (0.2), 339 (2), 265 (4), 217 (100), 204 (43), 191 (18).

6- α -D-glucopyranosyl palmitate: 691 [M⁺-Me] (1), 616 (0.7), 601 (1), 526 (1), 511 (1), 313 [RCO₂DMSi⁺] (12), 239 [RCO⁺] (8), 217 (54), 204 (100), 191 (44). 6- β -D-glucopyranosyl palmitate: 691 (1), 616 (1), 526 (1), 511 (1), 313 (21), 239 (17), 217 (100), 204 (55), 191 (39).

1- α -D-glucopyranosyl palmitate: 691 (0.6), 616 (0.3), 601 (2), 511 (3), 313 (10), 239 (18), 217 (99), 204 (30), 191 (71). 1- β -D-glucopyranosyl palmitate: 691 (0.3), 601 (0.4), 511 (0.6), 313 (6), 239 (11), 217 (100), 204 (35), 191 (25).

2- α :2- β -D-glucopyranosyl palmitate: 691 (0.7), 616 (0.3), 601 (1), 511 (1), 313 (9), 239 (18), 217 (93), 204 (39), 191 (71).

Acknowledgements—We thank Dr. D. Weisleder for providing some of the 90 MHz PMR data, M. V. Wakeman and D. W. Spaulding for technical assistance. The 220 MHz PMR spectra were recorded at the Middle Atlantic Regional NMR facility which is supported by NIH grant RR 542 at the University of Pennsylvania.

REFERENCES

1. Mandava, N. and Mitchell, J. W. (1972) *Chem. Ind.* 930.
2. Mitchell, J. W. and Livingston, G. A. (1968) *Methods of Studying Plant Hormones and Growth-Regulating Substances*, p. 26. Agriculture Handbook No. 336, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
3. Milborrow, B. V. and Pryce, R. J. (1973) *Nature* **243**, 46.
4. Murawski, U. and Egge, H. (1975) *J. Chromatogr. Sci.* **13**, 497.
5. DeJongh, D. C., Radford, T., Hribar, J. H., Hanessian, S., Bieber, M., Dawson, G. and Sweeley, C. C. (1969) *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1728.
6. Pfeffer, P. E., Rothman, E. S. and Moore, G. G. (1976) *J. Org. Chem.* **41**, 2925.
7. Pfeffer, P. E., Moore, G. G., Hoagland, P. D. and Rothman, E. S. (1977) *Synthetic Methods for Carbohydrates* (El Khadem, H. S., ed.), p. 155, ACS Symposium Series, Vol. 39. American Chemical Society, Washington, D.C.
8. Reinefeld, E. and Korn, H. F. (1968) *Staerke* **20**, 181.
9. Moyer, B. G., Pfeffer, P. E., Moniot, J. L., Shamma, M. and Mustine, D. L. (1977) *Phytochemistry* **16**, 375.
10. Hill, A. S. and Shallenberger, R. S. (1969) *Carbohydr. Res.* **11**, 541.
11. Aneja, R. and Harries, P. C. (1974) *Chem. Phys. Lipids* **12**, 351.
12. Hecker, E. and Schmidt, R. (1974) *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **31**, 377.

Phytochemistry, 1978, Vol. 17, pp. 1189–1190. © Pergamon Press Ltd. Printed in England.

0031-9422/78/0701-1189\$02.00/0

NEUE EUDESMAN-DERIVATE AUS *PLUCHEA FOETIDA**

FERDINAND BOHLMANN und PRADIP K. MAHANTA

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-100 Berlin 12, Deutschland

(Eingegangen am 13 Januar 1978)

Key Word Index—*Pluchea foetida*; Compositae; new eudesmane derivatives.

Die bisher untersuchten *Pluchea*-Arten (Tribus Inuleae) enthalten neben Thiophenacetylenverbindungen vor allem Eudesman-Derivate mit charakteristischem Substitutionsmuster [1]. Auch die Wurzeln von *Pluchea foetida* (L.) DC. enthalten 1, 2 und 3, während die oberirdischen Teile neben 2, 3, und 9 die ebenfalls bekannten Sesquiterpene 4 und 5 enthalten. Daneben isoliert man zwei weitere Verbindungen, bei denen es sich nach den spektroskopischen Daten um 6 und 7 handelt (s. Tabelle 1). 6 ist bereits durch Verseifung des Cuauhtemondiesters 5 erhalten worden [2]. Die Konstitution von 6 wird weiterhin durch das ¹H-NMR-Spektrum des daraus erhaltenen Acetonids 8 gesichert. Die vorliegende Untersuchung zeigt erneut, daß für die Gattung *Pluchea* offenbar Verbindungen vom Typ 1 und 2 bzw. 3–7 charakteristisch sind.

EXPERIMENTELLES

IR. Beckman IR 9; ¹H-NMR. Bruker WH 270, CDCl₃, δ -Werte, TMS als innerer Standard; MS. Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; Optische Rotation: Perkin-Elmer-Polari-

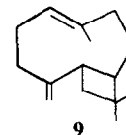
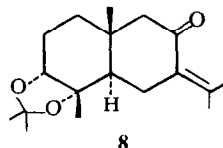
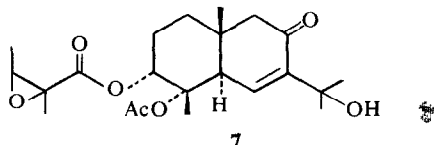
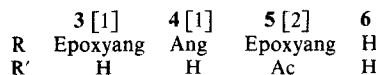
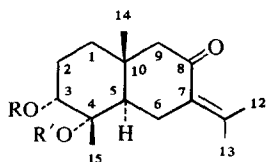
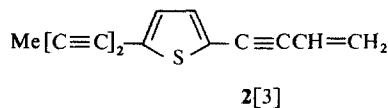
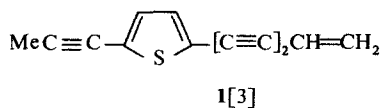
meter, CHCl₃. Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile (Herbar Nr. R.M.K. 230) extrahierte man mit Et₂O-Petrol (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt.-St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel, GF 254). 50 g Wurzeln ergaben 13 mg 1 und 2 (ca 1:1) und 8 mg 3, während 500 g oberirdische Teile 50 mg 9, Spuren von 2,

Tabelle 1 ¹H-NMR-Daten von 6, 7 und 8 (270 MHz, δ -Werte)

	6	7	8
3 β -H	dd 3.67	dd 5.91	dd 3.94
6 α -H	dd 2.95		dd 2.87
6 β -H	dd 2.10		dd 2.07
9 α -H	d 2.20	d 2.32	
9 β -H	d 2.27	d 2.41	s 2.20
12-H	d 2.01	s 1.58	s(br) 1.99
13-H	s(br) 1.84	s 1.45	s(br) 1.83
14-H	s 1.22	s 1.45	s 1.26
15-H	s 0.93	s 1.01	s 0.89
OCOR	—	q 3.06	—
		d 1.32	
		s 1.56	
OAc	—	s 2.02	—

J (Hz) 6: 2 α ,3 β = 2 β ,3 β = 3; 5 α ,6 α = 4; 5 α ,6 β = 13; 6 α ,6 β = 15; 6 α ,12 = 2; 9 α ,9 β = 15; 7: 2 α ,3 β = 2 β ,3 β = 3; 5 α ,6 = 2.5; 9 α ,9 β = 17; 17,18 = 6. 8: 2 α ,3 β = 2 β ,3 β = 3; 5 α ,6 α = 3; 6 α ,6 β = 13 (Acetonid s 1.49 und 1.38).

* 146. Mitteil. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate'; 145. Mitteil. Bohlmann, F. und Le Van, N. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1173.



90 mg 4, 140 mg 3, 180 mg 5, 14 mg 7 (CH_2Cl_2 -MeOH, 9:1) und 18 mg 6 (CH_2Cl_2 -MeOH, 9:1).

Cuauliteon (6). Farblose Kristalle aus Ether, Schmp. 143°. IR (CHCl_3). OH 3620, 3300; $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 1670 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 252.1725 (100%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ 252.1725); $-\text{CH}_3$ 237 (12); $-\text{H}_2\text{O}$ 234 (19); 234 $-\text{CH}_3$ 219 (17); 219 $-\text{H}_2\text{O}$ 201 (40); 219 $-\text{CO}$ 191 (23). Die Daten entsprechen denen des durch Verseifung von 5 erhaltenen Diols [2]. 10 mg 6 in 2 ml Aceton versetzte man mit 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure. Nach 12 hr Stehen bei Raumtemp. wurde neutralisiert, in Ether aufgenommen und der Rückstand durch DC (Et_2O -Petrol. 1:1) gereinigt. Man erhielt 7 mg 8, farbloses Öl. IR. $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 1690, 1610 cm^{-1} .

4 α -Acetoxy-3 α -(2-methyl-2,3-epoxy-butyryloxy)-11-hydroxy-6,7-dehydroeudesman-8-on (7). Farbloses Öl. IR. OH 3500; CO_2R , OAc 1750; $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 1665 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 408 (0.3%); $-\text{H}_2=\text{C}=\text{O}$ 366 (4); $-\text{AcOH}$ 348 (2); 348 $-\text{CH}_3$ 333 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+104.6} + \frac{578}{+109.0} + \frac{546}{+123.0} + \frac{436 \text{ nm}}{+213.8^\circ} (c = 1.4)$$

Anerkennung—Herrn Dr. R. M. King, Smithsonian Institution, Washington, danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 2653.
2. Nakanishi, K., Crouch, R., Miura, I., Dominguez, X., Zamudio, A. und Villarreal, R. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 609.
3. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes* Academic Press, London.

A NEW GLAUCOLIDE DERIVATIVE FROM *ERLANGEA REMIFOLIA**

FERDINAND BOHLMANN and HORST CZERSON

Institute of Organic Chemistry, Technical University Berlin, Strasse d. 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany

(Received 22 November 1977)

Key Word Index—*Erlangea remifolia*; Compositae; Vernoniae; glaucolide.

So far only two *Erlangea* species (Tribe Vernoniae, Subtr. Vernoniinae) have been investigated chemically, one containing unusual coumarin and chromone derivatives [1], the other guaianolides [2]. We now have investigated *E. remifolia* Willd. et Pope collected in Botswana. The roots contained the hydrocarbons 1 and 2, while the aerial parts afforded besides germacrene D (3) in relatively high concentration a single lactone,

closely related to glaucolide A (6) [3]. Though the MS did not show a molecular ion, all the data indicated that we were dealing with a glaucolide with an additional hydroxy group in the ester attached to C-8. The comparison of the 270 MHz NMR spectrum at 80° with that of glaucolide A clearly showed that the new lactone had structure 4, which was supported by acetylation of the free hydroxyl (see Table 1). All assignments were established by extensive double resonance experiments. The isolation of 4 and the occurrence of guaianolides in *Erlangea inyangana* [2] may indicate a close relationship to the genus *Vernonia*. However, more species have to be investigated.

* Part 140 in the series "Naturally Occurring Terpene Derivatives", for part 139 see: Bohlmann, F. and Zdero, C., *Phytochemistry* (in press).