

NEUE LABDAN- UND PIMAREN-DERIVATE AUS *PALAFoxia ROSEA\**

FERDINAND BOHLMANN und HORST CZERSON

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**—*Palafoxia rosea*; Compositae; new labdane derivatives; new pimarene derivatives; new norditerpene.

**Abstract**—The investigation of *Palafoxia rosea* afforded in addition to known compounds five new labdane derivatives and five pimarene derivatives. The structures are elucidated by spectroscopic methods and some chemical transformations. The chemotaxonomic situation of the genus is discussed briefly.

## EINLEITUNG

Die Stellung der in Nord- und Mittelamerika heimischen Gattung *Palafoxia* ist botanisch umstritten. Bisher sind nur wenige chemische Untersuchungen von Vertretern dieser Gattung bekannt. *Palafoxia texana* DC (= *Polypteris texana* (DC.) A. Gray) ergab neben Acetylenverbindungen [1] Longipinen-Derivate [2], wie sie vor allem für *Stevia*-Arten typisch sind. Eine botanische Überprüfung zeigte jedoch, daß es sich um eine *Stevia*-Art gehandelt hat. Aus *Palafoxia rosea* (Bush.) Cory sind neben Sitosterol zwei Manoyloxid-Derivate isoliert worden [3]. Eine erneute Untersuchung dieser Art hat zahlreiche weitere Diterpene ergeben, deren Konstitution geklärt werden konnte.

\* 164. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 163. Mitt. Bohlmann, F. und Jakupovic, J. (1979) *Phytochemistry* 18, 131.

## DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die Wurzeln von *P. rosea* ergeben die Diterpene 1–3, 5 und 7, während die oberirdischen Teile Germacren D (21), 1–8, 11, 13, 14, 18 und 19 [4] enthalten. Die Konstitutionen wurden durch intensive <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen geklärt, wobei auch zahlreiche Derivate mit die Untersuchung einbezogen wurden.

1 ist offensichtlich das 12,13-*E*-Isomere des Biformens. Die *E*-Konfiguration ist eindeutig an der Lage des Signals für 14-H zu erkennen, das bei *Z*-Konfiguration bei deutlich tieferen Feldern liegt [7]. Die Konstitutionen von 2–5 folgen klar aus den NMR-Daten (s. Tabelle 1). Die Konfiguration an C-3 erkennt man, wie in ähnlichen Fällen, an den Kopplungskonstanten für 3-H. Auch die <sup>13</sup>C-Daten zeigen charakteristische Unterschiede. Insbesondere erkennt man deutlich die Hochfeldverschiebung zur axialen OH-Gruppe  $\gamma$ -ständiger C-Atome.

Tabelle 1. NMR-Daten für 1–5 (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS als innerer Standard,  $\delta$ -Werte)

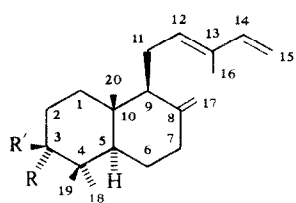
H	1	2	3	4	5*	1	2	3	4	5	
3 $\beta$ -H	—	—	dd 3.27	—	—	C-1	<i>t</i> 39.4	<i>t</i> 31.8	<i>t</i> 37.3	<i>t</i> 37.1	<i>t</i> 34.7
3 $\alpha$ -H	—	<i>s</i> (br)3.45	—	—	—	C-2	<i>t</i> 19.5	<i>t</i> 26.0	<i>t</i> 27.9	<i>t</i> 28.4	<i>t</i> 37.8
7 $\beta$ -H	ddd(br) 2.01	ddd(br) 2.05	ddd(br) 2.05	ddd(br) 2.02	ddd(br) 2.06	C-3	<i>t</i> 42.3	<i>d</i> 75.8	<i>d</i> 78.7	<i>d</i> 80.8	<i>s</i> 216.1
7 $\alpha$ -H	ddd 2.39	ddd 2.40	ddd 2.41	ddd 2.41	ddd 2.41	C-4	<i>s</i> 33.7	<i>s</i> 38.0	<i>s</i> 39.1	<i>s</i> 38.2	<i>s</i> 47.8
9 $\alpha$ -H	dd 2.36	dd 2.36	dd 2.33	dd 2.33	dd 2.34	C-5	<i>d</i> 55.6	<i>d</i> 48.4	<i>d</i> 54.7	<i>d</i> 55.0	<i>d</i> 55.4
						C-6	<i>t</i> 24.4	<i>t</i> 23.8	<i>t</i> 23.8	<i>t</i> 23.8	<i>t</i> 25.0
12-H	<i>t</i> (br) 5.42	<i>t</i> (br) 5.42	<i>t</i> (br) 5.41	<i>t</i> (br) 5.41	<i>t</i> (br) 5.41	C-7	<i>t</i> 38.2	<i>t</i> 37.8	<i>t</i> 37.9	<i>t</i> 38.0	<i>t</i> 37.8
14-H	dd 6.33	dd 6.33	dd 6.33	dd 6.33	dd 6.33	C-8	<i>s</i> 148.6	<i>s</i> 148.2	<i>s</i> 147.8	<i>s</i> 147.8	<i>s</i> 147.2
15c-H	<i>d</i> (br) 4.87	<i>d</i> (br) 4.88	<i>d</i> (br) 4.88	<i>d</i> (br) 4.89	<i>d</i> (br) 4.91	C-9	<i>d</i> 57.3	<i>d</i> 56.8	<i>d</i> 56.9	<i>d</i> 57.0	<i>d</i> 56.2
15t-H	<i>d</i> (br) 5.04	<i>d</i> (br) 5.04	<i>d</i> (br) 5.05	<i>d</i> (br) 5.05	<i>d</i> (br) 5.06	C-10	<i>s</i> 39.7	<i>s</i> 39.3	<i>s</i> 39.3	<i>s</i> 39.3	<i>s</i> 39.2
16-H	<i>d</i> 1.75	<i>d</i> 1.75	<i>d</i> 1.76	<i>d</i> 1.75	<i>d</i> 1.77						
17-H	ddd 4.81	ddd 4.83	ddd 4.84	ddd 4.84	ddd 4.91	C-11	<i>t</i> 23.3	<i>t</i> 23.1	<i>t</i> 23.3	<i>t</i> 23.4	<i>t</i> 23.6
						C-12	<i>d</i> 134.1	<i>d</i> 133.7	<i>d</i> 133.6	<i>d</i> 133.5	<i>d</i> 133.1
17'-H	ddd 4.45	ddd 4.47	ddd 4.48	ddd 4.49	ddd 4.55	C-13	<i>s</i> 133.3	<i>s</i> 133.3	<i>s</i> 133.4	<i>s</i> 133.5	<i>s</i> 133.8
18-H	<i>s</i> 0.89	<i>s</i> 0.98	<i>s</i> 1.01	<i>s</i> 0.89	<i>s</i> 1.12	C-14	<i>d</i> 141.8	<i>d</i> 141.7	<i>d</i> 141.6	<i>d</i> 141.7	<i>d</i> 141.5
19-H	<i>s</i> 0.72	<i>s</i> 0.86	<i>s</i> 0.80	<i>s</i> 0.87	<i>s</i> 1.06	C-15	<i>t</i> 109.7	<i>t</i> 109.7	<i>t</i> 109.8	<i>t</i> 110.0	<i>t</i> 110.2
20-H	<i>s</i> 0.73	<i>s</i> 0.75	<i>s</i> 0.75	<i>s</i> 0.76	<i>s</i> 0.94						
				OAc <i>s</i> 2.06		C-16	<i>q</i> 11.8	<i>q</i> 11.8	<i>q</i> 11.8	<i>q</i> 11.9	<i>q</i> 11.9
						C-17	<i>t</i> 107.5	<i>t</i> 107.6	<i>t</i> 107.9	<i>t</i> 108.1	<i>t</i> 108.7
						C-18	<i>q</i> 14.5	<i>q</i> 14.4	<i>q</i> 14.5	<i>q</i> 14.6	<i>q</i> 14.0
						C-19	<i>q</i> 33.7	<i>q</i> 28.6	<i>q</i> 28.4	<i>q</i> 24.5	<i>q</i> 26.1
						C-20	<i>q</i> 21.8	<i>q</i> 22.3	<i>q</i> 15.5	<i>q</i> 16.7	<i>q</i> 21.8

\* 2 $\alpha$ -H: ddd 2.67 ( $J_{1\alpha,2\alpha} = 13$ ,  $J_{1\alpha,2\beta} = 15$ ); 2 $\beta$ -H: ddd 2.45 ( $J_{1\alpha,2\beta} = 2.5$ ;  $J_{1\beta,2\beta} = 4$ ).  
 $J$ (Hz). 2 $\alpha,3\alpha \sim 3$ ; 2 $\beta,3\alpha \sim 2$ ; 2 $\alpha,3\beta = 11.5$ ; 2 $\beta,3\beta = 4.5$ ; 6 $\alpha,7\alpha = 4$ ; 6 $\alpha,7\beta = 13$ ; 6 $\alpha,7\beta = 2.5$ ; 6 $\beta,7\beta = 4.5$ ; 6 $\alpha,6\beta = 13$ ;  
 7,17  $\sim 1$ ; 9,11' = 7; 9,11' = 3; 11,12 = 6.5; 14,15c = 10; 14,15t = 17.

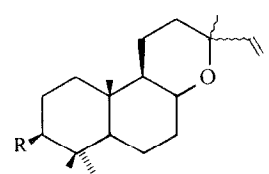
Tabelle 2. (NMR-Daten von 8-18)

	8	9(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	10	11	12	13	14	15	16	17	18*
3'-H	<i>s</i> (br) 3.85	<i>s</i> (br) 5.14	<i>s</i> (br) 3.74			<i>s</i> (br) 3.49	<i>s</i> (br) 3.49	-	<i>dd</i> 3.46	<i>dd</i> 3.47	
7-H	<i>s</i> (br) 5.62	<i>s</i> (br) 5.21	<i>s</i> (br) 5.66	<i>d</i> (br) 5.34	<i>d</i> (br) 5.34	<i>s</i> (br) 5.58	<i>ddd</i> (br) 5.58	<i>ddd</i> 5.64	<i>ddd</i> (br) 5.37	<i>s</i> (br) 5.31	<i>ddd</i> 5.64
15-H	<i>m</i> 3.8-3.2	<i>dd</i> 5.16	3.91*	<i>m</i> 3.9-3.3	<i>dd</i> 4.10	<i>m</i> 3.77	3.91*	3.91*	<i>dd</i> 3.74	<i>dd</i> 4.10	<i>d</i> (br) 3.78
16-H		<i>dd</i> 4.47	3.76*		<i>dd</i> 3.89	<i>m</i> 3.55	3.76*	3.78	<i>dd</i> 3.68	<i>dd</i> 3.88	<i>dd</i> 3.57
16-H		<i>dd</i> 4.01			<i>dd</i> 3.70	<i>m</i> 3.33			<i>dd</i> 3.56	<i>dd</i> 3.68	<i>d</i> 3.37
17-H	<i>s</i> 0.94	<i>s</i> 1.06	<i>s</i> 0.92	<i>s</i> 0.98	<i>s</i> 0.98	<i>s</i> 1.15	<i>s</i> 1.14	<i>s</i> 1.26	<i>s</i> 0.97	<i>s</i> 0.95	<i>s</i> 1.26
18-H	<i>s</i> 0.92	<i>s</i> 0.85	<i>s</i> 0.88	<i>s</i> 0.93	<i>s</i> 0.95	<i>s</i> 1.06	<i>s</i> 1.06	<i>s</i> 1.24	<i>s</i> 0.95	<i>s</i> 0.93	<i>s</i> 1.24
19-H	<i>d</i> 4.02	<i>d</i> 4.67	<i>d</i> 3.99	<i>s</i> 0.82	<i>s</i> 0.91	<i>s</i> 0.93	<i>s</i> 0.91	<i>s</i> 0.94	<i>s</i> 0.88	<i>s</i> 0.88	<i>s</i> 0.96
19'-H	<i>d</i> 3.55	<i>d</i> 3.99	<i>d</i> 3.49								
20-H	<i>s</i> 0.75	<i>s</i> 0.64	0.75	<i>s</i> 0.67	<i>s</i> 0.87	<i>s</i> 0.72	<i>s</i> 0.71	<i>s</i> 0.70	<i>s</i> 0.82	<i>s</i> 0.85	<i>s</i> 0.70
OAc	---	<i>s</i> 1.82 <i>s</i> 1.77 <i>s</i> 1.81 <i>s</i> 1.73			---	---				---	---
-O-	CMe <sub>2</sub>	---	---	---	---	---	<i>s</i> 1.41	<i>s</i> 1.42		<i>s</i> 1.40	
-O-		---	---	---	---	---	<i>s</i> 1.35	<i>s</i> 1.36		<i>s</i> 1.32	

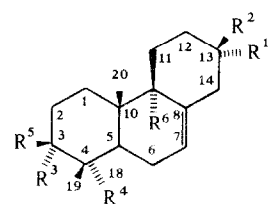
\* AB<sub>2</sub>-System; †2α-H *ddd* 2.54 (*J* = 14.5, 12, 5); 2β-H *ddd* 2.40 (*J* = 14.5, 5, 5); *J*(Hz): 2α,3β ~ 3; 2β3β ~ 2; 6β,7 ~ 4; 7,14 = 7.9 ~ 2; 15,16 = 2.5; 15,16' = 8.5; 16,16' = 12; 19,19' = 11; bei 12, 16 und 17; 15,16 = 6.5; 15,16' = 7.5; 16,16' = 7.5.



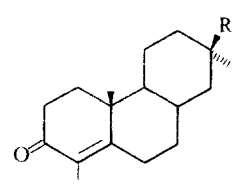
1 2 3 4 5  
R H OH H H  
R' H H OH OAc = O



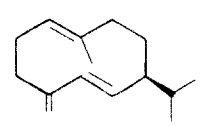
6 R = H  
7 R = OH



	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
R <sup>1</sup>	Me	Me	Me	CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	M		Me	Me	CH(OH)CH <sub>2</sub> OH		
R <sup>2</sup>	CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	CH(OAc)CH <sub>2</sub> OAc		Me	Me	CH(OH)CH <sub>2</sub> OH			Me	Me	CH(OH)CH <sub>2</sub> OH
R <sup>3</sup>	OH	OAc		H	H	OH	OH	=O	OH	OH	=O
R <sup>4</sup>	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OAc		Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me
R <sup>5</sup>	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	---
R <sup>6</sup>	H	H	H	OH	OH	OH	H	H	H	H	H



19 R = CH(OH)CH<sub>2</sub>OH



11



20 R =

Für die Zuordnung der Signale konnten die bei ähnlichen Diterpenen [5] mit herangezogen werden. 6 haben wir nur als Epimeren-Gemisch isoliert, wahrscheinlich liegen die beiden C-13 isomeren Manoyloxide vor. 7 ist bereits früher aus *P. rosea* isoliert worden [3], alle Daten stimmen mit den angegebenen überein. Auch 13 und 16 sind offensichtlich an C-13 epimer. Während die NMR-Spektren der Triole nicht gut interpretierbar sind, zeigen die Acetonide charakteristische Unterschiede (s. Tabelle 2). Bei dem Acetonid von 13 sowie auch bei dem von 8 und 19 beobachtet man ein charakteristisches AB<sub>2</sub>-System für die Protonen an C-15 und C-16, während man bei den Acetoniden von 11 und 16 mit äquatorialer Stellung des Acetonid-Restes 1. Ordnung interpretierbare Signale beobachtet. Obwohl die Konfigurationszuordnung nicht sicher ist, sprechen Modell-Betrachtungen für die angegebene. Die beobachteten Unterschiede in der Lage der Methylsingulets sprechen ebenfalls für diese Annahme.

Bei 8 ist sowohl das Diacetonid 10 als auch das Tetraacetat 9 für die Klärung der Struktur wesentlich (s. Tabelle 2). Die *cis*-Konfiguration der 4-Hydroxymethylgruppe ergibt sich aus der sehr leichten Acetonid-Bildung. Auch die chemischen Verschiebung der betreffenden Signale spricht für eine axiale Stellung der CH<sub>2</sub>OH-Gruppe.

Die Konstitution von 11 folgt aus der Änderung des Signals für 7-H. Während die Spektren aller anderen Derivate ein dreifaches Dublett erkennen lassen, beobachtet man bei 11 nur ein verbreitertes Dublett, was auf das Fehlen der allylischen Kopplung zurückgeführt werden muß. Die einzige Alternative wäre, daß die OH-Gruppe an C-5 steht. Damit sind jedoch die NMR-Signale nicht vereinbar (s. Tabelle 2).

Die Konstitution von 19, das nur als Acetonid rein isoliert werden konnte, folgt ebenfalls eindeutig aus dem NMR-Spektrum (s. Tabelle 2). Es ist offensichtlich identisch mit dem aus einer *Haplopappus*-Art isolierten Norjulsimidiolon [4]. Obwohl die absolute Konfiguration in keinem Falle geklärt wurde, sind die angegebenen wahrscheinlich. 7 ist in Manoyloxid übergeführt worden, dessen absolute Konfiguration bekannt ist. Da in der Regel in einer Pflanze alle analogen Verbindungen die gleiche absolute Konfiguration besitzen, darf man wohl auch in diesem Falle davon ausgehen. Die Konfigurationen an C-15 sind nicht sicher anzugeben. 13,19-Bisdexoxy-8 möchten wir Palarosan nennen.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse über Inhaltsstoffe der Gattung *Palafoxia* geben noch kein klares Bild über charakteristische Verbindungstypen. Evt. bestehen Unterschiede zwischen den Arten, die auch als *Polypteris* (*P. texana* und *P. hookeriana*) mit denen, die auch als *Othake*-Arten bezeichnet werden (*P. rosea*). Zweifellos sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig, um klare Entscheidung treffen zu können. Auch die umstrittene Frage, in welche Tribus *Palafoxia* einzuordnen ist, kann von chemischer Seite nicht eindeutig beantwortet werden. Der Vorschlag, die Gattung in die Tribus Eupatorieae einzugliedern [6], wird nicht mehr durch die Longipinen-Derivate, die vor allen bei *Stevia* zu finden sind, gestützt. Auch die anderen Verbindungstypen findet man in Vertretern der Tribus Eupatorieae, jedoch kann man sie nicht als sehr charakteristisch ansprechen.

## EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl<sub>4</sub>; <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WH 270; <sup>13</sup>C-NMR: Varian CFT 20; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; Optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter. CHCl<sub>3</sub>. Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile (Herbar Nr. R. M. K. 226) extrahierte man mit Et<sub>2</sub>O/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) 100 g Wurzeln ergaben 70 mg 1 (Petrol), 40 mg 5 (Et<sub>2</sub>O/Petrol 1:3), 330 mg 2 und 189 mg 3 (Et<sub>2</sub>O/Petrol 1:3, 3 ×) und 3 mg 7. 400 g oberirdische Teile lieferten 30 mg 21, 60 mg 1, 8 mg 5, 10 mg 6 (Epimerengemisch), 95 mg 4 (Et<sub>2</sub>O/Petrol 1:10), 200 mg 2, 690 mg 3, 40 mg 7, 60 mg 13 und 8 mg 16 (Et<sub>2</sub>O, 5 ×), 120 mg 18 (Et<sub>2</sub>O), 15 mg 11 (Et<sub>2</sub>O/Petrol 3:1), 15 mg 19 (Et<sub>2</sub>O/Petrol 1:1) und 140 mg 8 (Essigester, 3 ×).

12,13 E-Biformen (1). Farbloses Öl, IR: CH=CH<sub>2</sub> 3080, 1645, 990 895 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 272.250 (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> 272.250) (62 %); -Me 257(57); C<sub>6</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 81 (100).

$$[\alpha]_{24}^c = \frac{589 \ 578 \ 546 \ 436 \text{ nm}}{+17 \ +18 \ +21 \ +33} (c = 5.1).$$

3α-Hydroxy-12,13E-biformen (2). Farbloses Öl, IR: OH 3630, CH=CH<sub>2</sub> 3080, 1640, 995, 895 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 288.245 (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O 288.245) (3 %); -H<sub>2</sub>O 270 (13); 270 -Me 255(31); C<sub>7</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 93(100); C<sub>6</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 81(82).

$$[\alpha]_{24}^c = \frac{589 \ 578 \ 546 \text{ nm}}{+4 \ +4 \ +5} (c = 29.6).$$

3β-Hydroxy-12,13 E-biformen (3). Farbloses Öl, IR: OH 3630; CH=CH<sub>2</sub> 3080, 1650, 990, 890 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 288.245 (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O 288.245) (9 %); -H<sub>2</sub>O 270(10); 270 -Me 255(30); C<sub>6</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 81(100).

$$[\alpha]_{24}^c = \frac{589 \ 578 \ 546 \text{ nm}}{+13.5 \ +14 \ +16} (c = 12.3)$$

3β-Acetoxy-12,13 E-biformen (4). Farblose Kristalle aus Petrol, Schmp. 118°, IR: OAc 1730, 1240; -CH=CH<sub>2</sub> 3080, 1640, 990, 890 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 330.256 (ber. für C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> 330.256) (14 %); -AcOH 270(17); 270 -Me 255(81); C<sub>6</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 81(100).

$$[\alpha]_{24}^c = \frac{589 \ 578 \ 546 \text{ nm}}{+51 \ +53 \ +60} (c = 3.0).$$

3-Oxo-12,11 E-biformen (5). Farbloses Öl, IR: C=O 1710; -CH=CH<sub>2</sub> 3090, 1640, 990, 890 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 286.230 (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O 286.230 (25 %)) -Me 271 (32); C<sub>6</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 81(100).

$$[\alpha]_{24}^c = \frac{589 \ 578 \ 546 \text{ nm}}{+5 \ +5 \ +6} (c = 4.5).$$

3α,19-Dihydroxypalarosan (8). Farblose Kristalle aus Essigester Schmp. 183°, IR: OH 3600, >C=CH 905 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 338.246 (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> 338.246) (3 %); -H<sub>2</sub>O 320(28); -Me, CO 295(100).

$$[\alpha]_{24}^c = \frac{589 \ 578 \ 546 \ 436 \text{ nm}}{-45 \ -47 \ -54 \ -94} (c = 2.2, \text{MeOH}).$$

65 mg 8 erwärmte man in 1 ml Ac<sub>2</sub>O mit 100 mg NaOAc 10 min zum Sieden. Nach DC (Et<sub>2</sub>O) erhielt man 40 mg 9, farblose Kristalle aus Petrol, Schmp. 157°. IR: OAc 1730, 1265 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 506 (C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>) (5 %); -AcOH 446(17); -CH<sub>2</sub>OAc 433 (20); 446 -AcOH 386(35); +CH<sub>2</sub>OAc 73(60); MeCO<sup>+</sup> 43(100).

6 mg 8 in 1 ml Aceton versetzte man mit 10 mg p-Toluolsulfonsäure. Nach 1 min Stehen bei 24° reinigte man durch DC (Et<sub>2</sub>O/Petrol 1:1). Man erhielt 3 mg 10, farblose Kristalle aus MeOH, Schmp. 143°, NMR: s. Tabelle 2.

9α-Hydroxy-13-epi-palarosan (11). Farblose Kristalle aus Et<sub>2</sub>O/Petrol, Schmp. 172°. IR: OH 3610; C=C 860 cm<sup>-1</sup>. 30 mg 11 wurden wie oben in das Acetonid übergeführt. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch DC (Et<sub>2</sub>O/Petrol 1:1) und erhielt 22 mg 12, farbloses Öl, MS: M<sup>+</sup> m/e 362.282 (ber. für

$C_{23}H_{38}O_3$  362.282) (2%);  $-Me$  347(5);  $-Me_2CO$  304(27);  $-C_5H_{10}O_2$  260(100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+13} \frac{578}{+14} \frac{546}{+17} \frac{436}{+31} \text{ nm} (c = 0.4).$$

**3 $\alpha$ -Hydroxypalarosan (13).** Farbloses Öl. OH 3600;  $C\equiv C$  860  $cm^{-1}$ . MS:  $M^+ m/e$  322.251 (ber. für  $C_{20}H_{34}O_3$  322.251) (11%);  $-H_2O$  304(24); 304  $-Me$  289(38); 289  $-H_2O$  271(23);  $C_9H_{11}^+$  119 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-35} \frac{578}{-36} \frac{546}{-41} \frac{436}{-72} \text{ nm} (c = 4.5)$$

30 mg **13** wurden wie oben in das Acetonid übergeführt. Nach DC ( $Et_2O$ /Petrol 1:1) erhielt man 25 mg **14**, farbloses Öl NMR: s. Tabelle 2. 25 mg **14** in 1 ml Pyridin rührte man 2 hr bei RT mit 60 mg  $CrO_3$ ; Nach DC ( $Et_2O$ /Petrol 1:3) erhielt man 15 mg **15**, farbloses Öl. MS  $M^+ m/e$  360 (17%);  $-Me$  345(17);  $-CHO$  331(16); RDA  $C_9H_{14}O$  138 (100). Identisch mit dem aus **18** erhaltenen Acetonid.

**3 $\alpha$ -Hydroxy-13-*epi*-palarosan (16).** Farbloses Öl. IR: OH 3610;  $C\equiv CH_2$  860  $cm^{-1}$ . MS:  $M^+ m/e$  322.251 (ber. für  $C_{20}H_{34}O_3$  322.251) (52%);  $-Me$  307 (45);  $-H_2O$  304(100); 304  $-Me$  289(95); 289  $-H_2O$  271(61).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+22} \frac{578}{+23} \frac{546}{+25} \frac{436}{+45} \text{ nm} (c = 0.4).$$

8 mg **16** wurden wie oben in das Acetonid übergeführt. Nach DC ( $Et_2O$ /Petrol 1:1) erhielt man 6 mg **17**, farbloses Öl. MS:  $M^+ m/e$  362(2%);  $-Me$  347(5);  $-Me_2CO$  304(37);  $-C_5H_{10}O_2$  260(100).

**3-Oxo-13-*epi*-palarosan (18).** Farblose Kristalle aus  $Et_2O$ /Petrol, Schmp. 134°. IR: OH 3600;  $C=O$  1710  $cm^{-1}$ . MS  $M^+ m/e$  320.235 (ber. für  $C_{20}H_{32}O_3$  320.235(69%);  $-Me$  305(7);  $-H_2O$  302(4);  $-CH(OH)CH_2OH$  259(17); RDA  $C_9H_{14}O$  138 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-24} \frac{578}{-25} \frac{546}{-29} \frac{436}{-44} \text{ nm} (c = 7.5).$$

12 mg **18** wurden wie oben in das Acetonid übergeführt. Nach DC( $Et_2O$ /Petrol 1:3) erhielt man 10 mg **15**, identisch mit dem aus **13** erhaltenen Acetonid.

**18-Desoxyazacardenosol (7).** Alle Daten entsprechen denen in der Lit. [3] angegebenen.  $^{13}C$ -NMR: C-1 bis C-15:  $t$  37.9,  $t$  27.6,  $d$  79.0,  $s$  39.1,  $d$  55.6,  $t$  19.7,  $t$  19.7,  $t$  43.3,  $s$  75.9,  $d$  58.6,  $s$  36.1,  $t$  16.0,  $t$  35.1,  $s$  73.5,  $d$  147.9,  $t$  109.6,  $q$  32.8,  $q$  24.0,  $q$  28.1,  $q$  15.3,  $q$  16.3.

**Norjulsimidiolonacetoneid (20).** Farbloses Öl. IR:  $C\equiv CCO$  1670  $cm^{-1}$ . MS:  $M^+ m/e$  346.251 (ber. für  $C_{22}H_{34}O_3$  346.251) (24);  $-Me$  331 (52);  $-Me_2CO$  288(46); 288  $-Me$  273(24);  $C_9H_7^+$  43(100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+42} \frac{576}{+45} \frac{546}{+51} \text{ nm} (c = 0.15).$$

**Anerkennung** – Herrn Dr. R. M. King, Smithsonian Institution Washington, danken wir für das Pflanzenmaterial und für die Bestimmung der Stevia-Prof der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung.

## LITERATUR

1. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
2. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1975) *Chem. Ber.* **109**, 3543.
3. Dominguez, X. A., Cisneros, C., Guagardo, E., Villareal, R. und Zamudio, A. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1665.
4. Dominguez, X. A. und Jimenez, S. J. (1973) *Rev. Latinoam. Quim.* **3**, 177.
5. Buckwelter, B. L., Burfitt, J. R., Nagel, A. A. und Wenkert, E. (1975) *Helv. Chim. Acta* **58**, 172.
6. Turner, B. L. und Powell, A. M. (1977) in *The Biology and Chemistry of Compositae*, (Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. L. eds.) pp. 699–738. Academic Press, London.
7. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 1416.