

ZUR KONFIGURATION VON α - UND β -VERBESINOLCUMARAT*

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany

(Eingegangen am 9 März 1979)

Key Word Index—*Verbesina virginica*; Compositae; configuration of α - and β -verbesinol coumarate; eudesmanes.

Eine erneute Untersuchung der Wurzeln von *Verbesina virginica* L. ergibt neben dem Pentainen 1, Caryophyllen (2) und 8 die isomeren Eudesman-Derivate 3 und 4, die zweifellos identisch mit den bereits früher beschriebenen Estern von α - und β -Verbesinol sind [1]. Bei der damaligen Konfigurationsermittlung wurde jedoch noch keine NMR-Spektroskopie eingesetzt. Wie die ^1H -NMR-Spektren von 3 und 4 zeigen, sind die Kopplungen $J_{5,6}$ und $J_{6,7}$ sehr klein (s. Tabelle 1), was mit den angegebenen Konfigurationen (5 und 6) nicht vereinbar ist, da bei Vorliegen eines *cis*-Dekalin-Derivats auszuschliessen ist, dass die Substituenten an C-6 und C-7 axial angeordnet sind, denn eine derartige Konformation würde zweifellos in die energetisch günstigere mit zwei äquatorialen Resten umklappen. Im übrigen entsprechen alle ^1H -NMR-Daten von 4 denen des aus anderen *Verbesina*-Arten isolierten entsprechenden Zimtsäureesters [2]. Dagegen besitzen die aus *V. rupestris* isolierten Eudesmane eine andere Konfiguration [3]. Wahrscheinlich entsprechen die für 3 und 4 angegebenen den absoluten

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von 3 und 4 (270 MHz, CDCl_3)

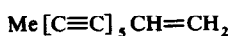
	3	4
3-H	<i>d</i> (<i>br</i>) 2.32	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.75
5 α -H	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.98	<i>s</i> (<i>br</i>) 2.12
6 α -H		<i>s</i> (<i>br</i>) 5.38
12-H		<i>d</i> 1.04
13-H		<i>d</i> 0.87
14-H	<i>s</i> 1.07	<i>s</i> 1.14
15-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 4.74	} <i>s</i> (<i>br</i>) 1.67
15'-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 4.60	
OCOR	<i>d</i> 7.63	<i>d</i> 7.60
	<i>d</i> 6.27	<i>d</i> 6.23
	<i>d</i> 7.41	<i>d</i> 7.41
	<i>d</i> (<i>br</i>) 6.85	<i>d</i> (<i>br</i>) 6.85
OH		<i>s</i> (<i>br</i>) 6.45

$J(\text{Hz})$: 11,12 = 11,13 = 7; 5 α ,6 α = 6 α ,7 α = 2; 2',3' = 16; 5',6' = 8.5.

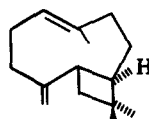
Konfigurationen, da die 7 β -Konfiguration des Isopropylrestes bisher bei allen Eudesmanen aus Compositen beobachtet wurde.

Die oberirdischen Teile liefern Germacren D (7) und Ferulasäure.

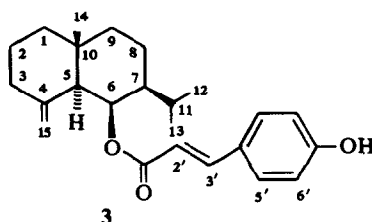
* 224. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 223. Mitt. Bohlmann, F., Fritz, U., Robinson, H. und King, R. M. (1979) *Phytochemistry* 18, 1749.



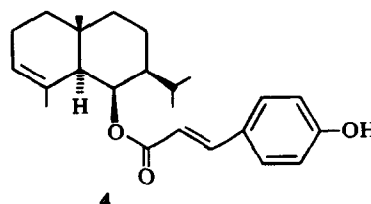
1



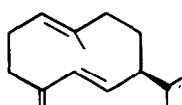
2



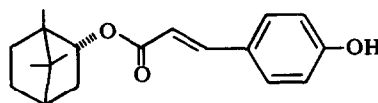
3
5 5 β -H, 6 α -OCOR



4
6 5 β -H, 6 α -OCOR



7



8

EXPERIMENTELLES

Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile (Herbar Nr. LV 78/16, in Louisiana gesammelt) extrahierte man mit Ether-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). Bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen von authentischem Material. 15 g Wurzeln ergaben 0.3 mg **1**, 10 mg **2**, je 25 mg **3** und **4** (Ether-Petrol, 1:1) und 30 mg **8**, während 200 g oberirdische Teile 10 mg **7** und 50 mg Ferulasäure lieferten. Die für α - und β -Virginolcumarat angegebenen Daten [2] entsprechen denen von **3** und **4**.

Danksagung—Herr Dr. N. Le Van, Louisiana State University, Dept. of Chemistry, danken wir für das Pflanzenmaterial.

LITERATUR

1. Gardner, P. T., Park, G. J. und Albers, C. A. (1961) *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1511.
2. Bohlmann, F. und Lonitz, M. (1978) *Chem. Ber.* **111**, 254.
3. Box, V. G. S., Bardouille, V. und Chan, W. R. (1977) *Phytochemistry* **16**, 987.

BIOLOGICAL ACTIVITY OF 15 α -HYDROXY GA₁₄ 7,15-LACTONE

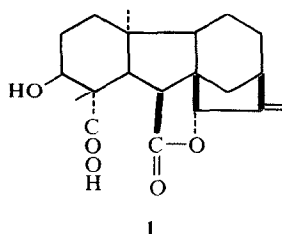
THOMAS W. A. JONES

Welsh Plant Breeding Station, Aberystwyth, Dyfed, SY23 3EB, U.K.

(Received 6 February 1979)

Key Word Index—Gibberellin; 15 α -hydroxy GA₁₄ 7,15-lactone; biological activity; lettuce hypocotyl; dwarf rice.

A new gibberellin, 15 α -hydroxy GA₁₄ 7,15-lactone (**1**) was isolated from cultures of *Gibberella fujikuroi* during an investigation of fluorinated kaurenoids as potential inhibitors of the biosynthesis of gibberellins [1]. This metabolite is of especial interest because the substitution of a lactone function for the C-7 carboxyl group occurs at a site believed to be of crucial importance for high biological activity [2]. The effect of the rearrangement was assessed using the lettuce hypocotyl and Tanginbozu dwarf rice bioassay systems, and the activities were compared with those obtained from a range of standard gibberellins. The results are summarized in Fig. 1 and Table 1.



The 15 α -hydroxy GA₁₄ 7,15-lactone (**1**) was at least ten times as active as GA₁₃ in both the lettuce hypocotyl and dwarf rice systems over the range of concentrations tested. However, its activity was low compared to all the other gibberellins examined in both bioassays. Comparison between the new gibberellin and GA₁₄ is relevant since their structures are identical apart from the alterations at the C-7 and C-15 positions. However, GA₁₄ was

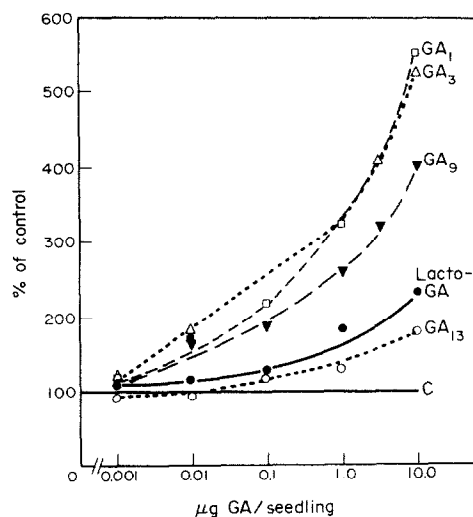


Fig. 1. Response of second leaf sheath of Tanginbozu dwarf rice to 15 α -hydroxy GA₁₄ 7,15-lactone (**1**) and other GAs (expressed as a percentage of control).

only slightly more active than GA₁₃ in the Tanginbozu dwarf rice bioassay and completely inactive in the lettuce hypocotyl system at the concentrations assessed [3]. Thus, it is apparent that the activity of the 15 α -hydroxy GA₁₄ 7,15-lactone in these two bioassays is not impaired by the substitution of the C-7 carboxyl group. This is in general agreement with Brian *et al.* [2] who found that the presence of a free C-7 carboxyl group or the corre-