

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **10**, **11** und **15** (270 MHz, CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

	10	11	15
1-H	s(br) 4.05	s(br) 4.50	s(br) 9.47
3-H	d(br) 5.44	d(br) 5.46	d(br) 6.46
4-H	t(br) 3.61	t(br) 3.59	t(br) 3.88
6-H	s(br) 1.70	s(br) 1.67	s(br) 1.76
7-H	s(br) 4.78	s(br) 4.77	$\begin{cases} s(br) 4.89 \\ s(br) 4.84 \end{cases}$
8-H	ddd 5.81	ddd 5.79	ddd 5.87
9c-H	d(br) 5.04	d(br) 5.06	d(br) 5.16
9t-H	d(br) 5.05	d(br) 5.05	d(br) 5.10
10-H	s(br) 1.72	s(br) 1.69	s(br) 1.80
OCOR	—	s 2.08	—

J (Hz): 3.4 = 10; 4.8 = 7; 8.9c = 10; 8.9t = 17. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **12–14** sind bis auf die Estersignale praktisch identisch mit denen von **11**; Estersignale: OCOCHMe₂, qq 2.57, d 1.17 d 1.14; OCOCH(Me)Et tq 2.41, d 1.15, t 0.91; OCOC(Me)=CHMe dq 1.98, dq 1.91.

$$[\alpha]_{240}^{\lambda} = \frac{589}{+4.7} \quad \frac{578}{+6.3} \quad \frac{546}{+7.0} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+11.3} \quad (c = 0.3).$$

*Lyratol-isobutyrat bzw. -2-methylbutyrat bzw. -angelicat (**12–14**).* Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1740 (CO_2R); 915 ($\text{HC}=\text{CH}_2$); 895 ($\text{C}=\text{CH}_2$). GC-MS: M^+ m/e 236 ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$); 234 ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$) und 222 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$); $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ 135 (100); RCO^+ 85, 83, 71. 15 mg **11–14** in 1 ml MeOH erwärme man 10 min mit 100 mg KOH in 0.5 ml H_2O auf 60°. Nach DC (Ether-Petrol, 1:3) erhielt man 6 mg **10**. 6 mg **10** in 2 ml Ether rührte man 1 hr mit 60 mg MnO_2 . Nach DC (Ether-Petrol, 1:10) erhielt man 3 mg **15**, farbloses Öl, $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 1.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
- Bohlmann, F., Arndt, C., Bornowski, H., Kleine, K. M. und Herbst, P. (1964) *Chem. Ber.* **97**, 1179.
- Devgan, O. N., Bokadia, M. M., Bose, A. K., Trivedi, G. K. und Chakravarti, K. K. (1969) *Tetrahedron* **25**, 3217.

NEUE LABDAN-DERIVATE AUS *CHRYSOTHAMNUS NAUSEUSUS**

FERDINAND BOHLMANN†, LAKSHMI DUTTAT†, HAROLD ROBINSON‡ und ROBERT M. KING‡

† Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany;
‡ Smithsonian Institution, Washington, D.C., U.S.A.

(Eingegangen am 6 April 1979)

Key Word Index—*Chrysothamnus nauseusus*; Compositae; new labdane derivatives; new sesquiterpenes; new flavonone.

Abstract—The South American *Chrysothamnus* species afforded in addition to known compounds six new labdane-type acids, a bisabolene and a germacrene derivative as well as a new flavanone. The structures were elucidated by spectroscopic methods.

Während die Wurzeln von *Chr. nauseusus* (Pall.) Britt. nur Lachnophyllumester (**1**) ergeben, isoliert man aus den oberirdischen Teilen neben den Acetylenverbindungen **2** und **3**, *p*-Methoxyimtsäureester **4**, den Flavanonen **5** und **6** ein weiteres, dem die Struktur **7** zukommt. Die Stellung der Methoxygruppen folgt aus den Shifts nach Acetylierung der freien OH-Gruppen und denen nach Zusatz von Eu(fod)₃ (s. Tabelle 2). Weiterhin isoliert man zwei Sesquiterpene, von denen eines ein Kohlenwasserstoff ist, dem die Konstitution **9** zukommen dürfte. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten (s. Tabelle 1)

zeigen klar, daß ein konjugiertes Dien vorliegt, das eine Methyl- und eine Isopropylgruppe als Substituenten trägt. Weiterhin zeigt das verbreiterte Singulett bei 4.75, daß eine Exomethylengruppe vorhanden ist. Die unterschiedliche Signallage der Protonen an C-5 und C-6 ist charakteristisch für derartige Germacren-Derivate. **9** ist ein Isomeres von Germacren C, das wir β -Germacren C nennen möchten. Das zweite Sesquiterpen ist ein Hydroxyketon, dem offensichtlich die Struktur **8** zukommt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten, die weitgehend denen des Bisabolons entsprechen, zeigen, daß das Keton eine allylische OH-Gruppe besitzt (s. Tabelle 1).

Die polaren Anteile enthalten ein komplexes Gemisch von Diterpensäuren, das auch nach Veresterung mit Diazomethan nur unvollständig trennbar ist. Man

* 233. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 232. Mitt. Bohlmann, F. und Jakupovic, J. (1979) *Phytochemistry* **18**, (im Druck).

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von **8** und **9** (270 MHz; CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

	8	9
2-H	<i>q</i> 5.84	2, 9-H
4-H	<i>t(br)</i> 4.33	3-H
6-H	<i>ddd</i> 2.59	5-H
7-H	<i>m</i> 2.29	6-H
9-H	<i>m</i> 2.05	8-H
10-H	<i>tqq</i> 5.11	12-H
12-H	<i>s(br)</i> 1.60	13-H
13-H	<i>s(br)</i> 1.68	14-H
14-H	<i>d</i> 0.83	15-H
15-H	<i>d</i> 2.09	

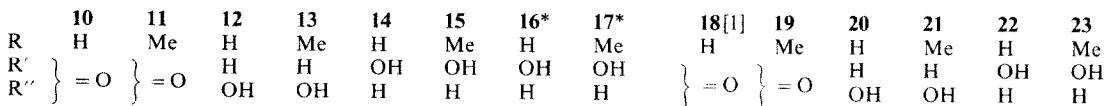
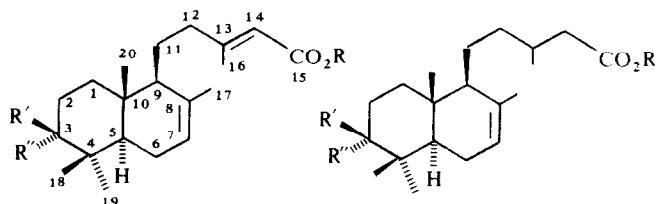
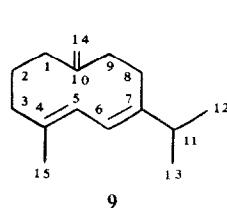
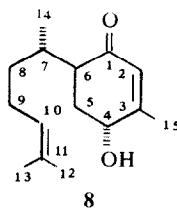
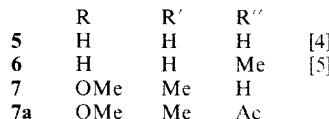
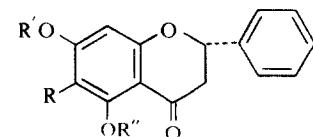
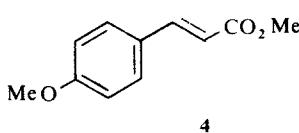
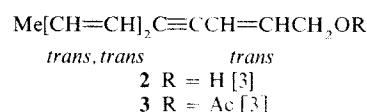
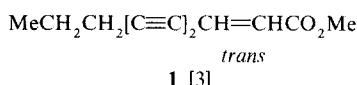
J(Hz): bei **8**: 2, 15 = 1.5; 4, 5 ~ 3; 5, 6 = 10; 5', 6 = 4; 6, 7 = 6; 7, 14 = 7; 9, 10 = 7; 10, 12 = 10; 10, 13 = 1.5; bei **9**: 2, 3 = 4; 3, 3' = 15; 5, 6 = 10; 8, 8' = 13; 11, 12 = 11, 13 = 7.

Tabelle 2. ^1H -NMR-Daten von **7** und **7a** (270 MHz; CDCl_3)

	7	7a	Δ^*
2-H	<i>dd</i> 5.43	<i>dd</i> 5.45	0.05
3-H	<i>dd</i> 3.11	<i>dd</i> 3.02	0.12
3'-H	<i>dd</i> 2.83	<i>dd</i> 2.74	0.09
8-H	<i>s</i> 6.14	<i>s</i> 6.49	0.05
OMe	<i>s</i> 3.89	<i>s</i> 3.91	0.02
	<i>s</i> 3.85	<i>s</i> 3.79	0.09
OH	<i>s</i> 12.5	—	—
OAc	—	<i>s</i> 2.45	0.07
Ph	<i>m</i> 7.43	<i>m</i> 7.45	0

J(Hz): 2, 3 = 13.5; 2, 3' = 3; 3, 3' = 17.

* Δ -Werte nach Zusatz von ca 0.1 Äquivalenten $\text{Eu}(\text{fod})_3$.



* 13, 14 *Z*.

Tabelle 3. ^1H -NMR-Daten von 11, 13, 15, 17, 21 und 22 (270 MHz, CDCl_3)

	11	13	15	17	21	22
2-H	ddd 2.73					
2'-H	m 2.37					
3-H	—	dd 3.24	s(br) 3.45	s(br) 3.46	dd 3.24	s(br) 3.45
7-H	m 5.46	m 5.43	m 5.40	m 5.42	m 5.43	m 5.40
14-H	q 5.68	s(br) 5.68	s(br) 5.68	s(br) 5.64	—	$\begin{cases} d 2.39 \\ d 2.16 \end{cases}$
16-H	d 2.19	d 2.18	d 2.19	d 1.92	d 0.97	d 1.00
17-H	s(br) 1.73	s(br) 1.70	s(br) 1.70	s(br) 1.80	s(br) 1.66	s(br) 1.67
18-H	s 1.11	s 0.98	s 0.98	s 0.96	s 0.98	s 0.95
19-H	s 1.07	s 0.87	s 0.87	s 0.92	s 0.87	s 0.91
20-H	s 1.01	s 0.77	s 0.77	s 0.79	s 0.77	s 0.78
OMe	s 3.71	s 3.69	s 3.69	s 3.68	s 3.66	—

J (Hz): bei 11: 1, 2 = 14; 1', 2' = 5; 2, 2' = 14; 14, 16 = 1.5: bei 13 und 21: 2, 3 ~ 3; bei 21/22: 2 α , 3 = 5; 2 β , 3 = 10; 13, 16 = 6.5; 13, 14 = 6; 13, 14' = 8; 14, 14' = 14.

isoliert jedoch drei Paare von Verbindungen, zwei Ketone, zwei Ester mit einer äquatorialen und zwei mit einer axialen OH-Gruppe sowie einen Ester, bei dem die 13.14-Doppelbindung eine andere Konfiguration aufweist (s. Tabelle 3).

Von den Ketonen ist 18 bereits bekannt [1]. Der Dehydroverbindung kommt zweifellos die Struktur 10 zu. Die Boranat-Reduktion des Gemisches von 11 und 19 liefert zwei der epimeren Alkohole 13 und 21 bzw. 15 und 23, bei denen wiederum die Dihydroverbindungen nicht von den konjugierten trennbar sind. Die erhaltenen Paare stimmen jedoch in allen spektroskopischen Daten mit entsprechenden Verbindungen überein, die bei der Auf trennung der Ester der natürlichen Säuren isoliert wurden, so daß damit die Konstitution dieser Naturstoffe klar sein dürfte. Die Struktur des isomeren Esters 17 folgt ebenfalls aus den NMR-Daten (s. Tabelle 3). Versuche zur Trennung der Paare mit Silbernitrat-imprägniertem Si gel waren ebenfalls erfolglos. 20 läßt sich jedoch rein isolieren, wenn man das Gemisch von 13 und 21 mit Natriummethylat in Dimethylsulfoxid röhrt. Dabei wird jedoch 13 zerstört. Die absoluten Konfigurationen sind wahrscheinlich die angegebenen, da sie für 18 geklärt ist.

Die hier isolierten Inhaltsstoffe entsprechen denen anderer Vertreter der Tribus Astereae, sie unterscheiden sich jedoch von denen der kürzlich untersuchten *Chr. parryi* (A. Gray) Greene [2], bei der Labdan-Derivate fehlen. Zweifellos sind weitere Untersuchungen notwendig, um über chemotaxonomische Gesetzmäßigkeiten Aussagen machen zu können.

EXPERIMENTELLES

IR: CCl_4 ; MS: 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: CHCl_3 . Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile, die in Arizona gesammelt wurden (Herbar Nr. RMK 7718), wurden mit Ether-Petrol, 1:2 extrahiert und die erhaltenen Extrakte zunächst durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel GF 254) aufgetrennt. Der Extrakt der oberirdischen Teile wurde durch Digerieren mit MeOH von gesättigten Kohlenwasserstoffen befreit. Die polaren Fraktionen veresterte man mit Diazomethan. 300 g Wurzeln ergaben 100 mg 1, während 1 kg oberirdische Teile 200 mg 2, 300 mg 3, 120 mg 4, 800 mg 5,

630 mg 6, 2 mg 7 (Ether-Petrol, 1:1), 70 mg 8 (Ether-Petrol, 1:3), 20 mg 9, 35 mg 10, 45 mg 12, 25 mg 14, 3 mg 16, 40 mg 18, 60 mg 20 und 35 mg 22 ergaben (10–22 wurden mit Ether eluiert und nach Veresterung mit Diazomethan als Methylester isoliert, wobei jeweils 11 und 19, 13 und 21, 15 und 23 nicht völlig getrennt werden konnten).

5-Hydroxy-6,7-dimethoxyflavanon (7). Nicht völlig rein erhaltenes Öl, IR cm^{-1} : 3500–2700, 1645 (OH, $\text{C}=\text{O}$, brückengebunden); MS: M^+ m/e 300.100 (65%) ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$); $-\text{Me}$ 285(10); $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ 196(55); 285 – CO 257(3); $-\text{C}_6\text{H}_5$ 223(12); 196 $-\text{Me}$ 181(100); 181 – CO 153(26).

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589}{-15.0} \quad \frac{578}{-18.3} \quad \frac{546}{+25.0} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-36.7} \quad (c = 0.06).$$

1 mg 7 in 0.05 ml CHCl_3 und 0.1 ml Ac_2O ließ man mit 5 mg 4-Pyrrolidinopyridin 12 hr bei RT stehen. Nach DC (Ether-Petrol, 1:1) erhielt man 1 mg 7a, farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1778 (PhOAc), 1685 (PhCO); MS: M^+ m/e 342 (11%) ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$); $-\text{Me}$ 327(22); – Keten 300(100); 300 $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ 196(40); 196 $-\text{Me}$ 181(52).

4 α -Hydroxy-hisabol-1-on (8). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3630, (OH) 1678, 1610 ($\text{C}=\text{CO}$); MS: M^+ m/e 236.178(31%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$); $-\text{Me}$ 221(1); $-\text{H}_2\text{O}$ 218(5); $-\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$; CH_2CHMe 125(100); C_5H_9^+ 69(40).

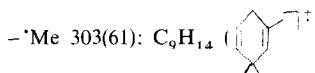
$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589}{-15.2} \quad \frac{578}{-16.3} \quad \frac{546}{-17.7} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-28.0} \quad (c = 0.64).$$

β -Germacren C (9). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3080, 1640, 1595 ($\text{CH}=\text{CH}$); MS: M^+ m/e 204.188 (10%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$); $-\text{Me}$ 189(6); $-\text{C}_3\text{H}_7$ 161(25); C_5H_9^+ 93(100).

3-Oxolabda-[7.13E-dien-15-säuremethylester (11)]. Nicht frei von 19 isoliertes farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1715, 1650 ($\text{C}=\text{CO}_2\text{R}$); 1705 ($\text{C}=\text{O}$); MS: M^+ m/e 332.235 (5%) ($\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_3$); $-\text{Me}$ 317(4); $-\text{OMe}$ 301(12); $-\text{MeC(Me)}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ 218(100); 218 $-\text{Me}$ 203(54).

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589}{-21.2} \quad \frac{578}{-22.5} \quad \frac{546}{-26.4} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-55.6} \quad (c = 2.72).$$

3 α -Hydroxylabda-[7.13E-dien-bzw. 7-en]-15-säuremethylester (13 und 21). Farbloses öliges Gemisch, IR cm^{-1} : 3640 (OH); 1750 (CO_2R), 1732, 1650 ($\text{C}=\text{CO}_2\text{R}$); MS: M^+ m/e 334 ($\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3$); $-\text{MeC(Me)}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ 220.183 ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$) bzw. M^+ m/e 336.266(22%) ($\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3$); $-\text{H}_2\text{O}$ 318(95); 318



rührte man 1 hr in 1 ml DMSO mit 100 mg NaOMe. Nach DC (Ether) erhielt man 19 mg **20**, farbloses zähes Öl, IR cm^{-1} : 3630 (OH), 3500–2700, 1710 (CO_2H); MS: M^+ m/e 322.252 (4%) ($\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$); $-\text{H}_2\text{O}$ 304(34); 304 $-\text{Me}$ 289(25); $\text{C}_9\text{H}_{15}^+$ 123(100).

β -Hydroxylabda [7,13E-dien-bzw. 7-en]-15-säuremethylester (**15** und **23**). Farbloses öliges Gemisch, IR cm^{-1} : 3635 (OH), 1740 (CO_2R), 1720, 1650 ($\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$); MS: M^+ m/e 336.266 (6%) ($\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3$), 334(2) ($\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_3$); $-\text{H}_2\text{O}$ 318(10) und 316(2); 220.183 ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$) (100).

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589}{+8.9} + \frac{578}{+9.3} + \frac{546}{+10.4} + \frac{436 \text{ nm}}{+17.5} (c = 1.42).$$

α -Hydroxylabda-7,13Z-15-säuremethylester (**17**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3640 (OH), 1720, 1650 ($\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$); MS: M^+

m/e 334.251(2%) ($\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_3$); $-\text{H}_2\text{O}$ 318(5); 318 $-\text{Me}$ 303(7); $\text{C}_{15}\text{H}_{23}^+$ 203(100).

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit

LITERATUR

- Bohlman, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 1436.
- Bohlmann, F., Zdero, C., Robinson, H. und King, R. M. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1519.
- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
- Birch, A. J., Dahl, C. J. und Pelter, A. (1967) *Tetrahedron Letters* 481.
- Robertson, A., Whalley, W. B. und Yates, J. (1950) *J. Chem. Soc.* 3117.

EIN NEUES GERMACREN-DERIVAT AUS *IVA XANTHIFOLIA**

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

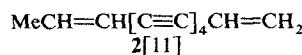
(Eingegangen am 15 März 1979)

Key Word Index—*Iva xanthifolia*; Compositae; new germacrene derivative.

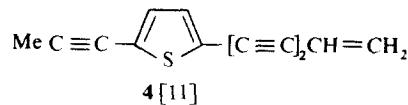
Die Gattung *Iva* (Tribus Heliantheae, Subtribus Ambrosiinae) ist chemisch schon gut untersucht. Vor allem findet man hier, wie in anderen Gattungen der Subtribus, Pseudoguajanolate [1, 2] auch andere Sesquiterpen-lactone [3–10]. *Iva xanthifolia* Nutt. (= *Cyclachaena xanthifolia*) ist ebenfalls schon untersucht worden. Neben den Acetylenverbindungen **1–5** ist das Pseudoguajanolid Ivaxanthin [2] isoliert worden. Eine erneute Untersuchung des Wurzelextraktes liefert neben den Acetylenverbindungen **1–5** Sesquiphellandren (**6**), den Isovaleriansäureester **8** und das Guajanolid **9**. Die oberirdischen Teile enthalten neben Germacren D (**7**) und **9** einen *p*-Methoxybenzoësäureester, dem offenbar die Konstitution **10** zukommt. Die Natur des Esterrestes folgt klar aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten (s. Tabelle 1), während die Nachbarstellung des Esterrestes zu einem olefinischen Proton aus Doppelresonanz-Experimenten folgt. Die Summenformel $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$ zeigt, daß neben der Doppelbindung offenbar noch zwei Ringe vorhanden sein müssen. Da das IR-Spektrum keine OH-Bande aufweist, dürfte ein Etherring vorliegen. Wahrscheinlich liegt ein Germacren-Derivat vor, da das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, daß eine Isopropylgruppe vorhanden

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **10–12** (270 MHz, CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

	10	Δ	11	12	Δ
3-H	<i>m</i> 2.37	0.15	<i>m</i> 2.32	<i>m</i> 2.65	—
5-H	<i>d</i> (<i>br</i>) 5.52	0.38	<i>d</i> (<i>br</i>) 5.43	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.81	0.62
6-H	<i>d</i> (<i>br</i>) 5.31	1.00	<i>d</i> (<i>br</i>) 4.07	—	—
11-H	<i>qq</i> 1.87	0.20	<i>qq</i> 1.80	<i>qq</i> 1.78	0.19
12-H	<i>d</i> 1.06	0.14	<i>d</i> 1.00	<i>d</i> 0.97	0.06
13-H	<i>d</i> 0.97	0.08	<i>d</i> 0.94	<i>d</i> 0.94	0.06
14-H	<i>s</i> 1.08	0.20	<i>s</i> 1.00	<i>s</i> 1.20	0.33
15-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.70	0.03	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.70	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.88	0.09
2',6'-H	<i>d</i> (<i>br</i>) 8.01	0.48	—	—	—
3',5'-H	<i>d</i> (<i>br</i>) 6.94	0.07	—	—	—
OMe	<i>s</i> 3.88	0.01	—	—	—



3[11]



* 227. Mitt. in de: Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 226. Mitt. Bohlmann, F., Le Van, N., Pham, T. V. C., Jakupovic, J., Schuster, A., Zabel, V. und Watson, W. H. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1831.