

KORREKTUR DER KONSTITUTIONEN VON DITERPENEN AUS *PALAFOXIA ROSEA**

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 26 Februar 1979)

Key Word Index—*Palafoxia rosea*; Compositae; revised structures of diterpenes; rosane derivatives.

Kürzlich haben wir über neue Diterpene aus *Palafoxia rosea* berichtet [1]. Neben Labdan- lagen mehrere Pimaran-Derivate vor. Eine inzwischen erschienene Arbeit über die Isolierung von Jesromotetrol (9) aus der gleichen Pflanze [2], hat uns veranlaßt, die Konstitutionen der Pimaran-Derivate nochmals zu überprüfen, da durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig gezeigt werden konnte, daß das Jesromotetrol (9) kein Pimaran- sondern ein Rosan-Derivat ist. Ein direkter Vergleich unseres Tetrols 9 und des entsprechenden Tetraacetats 11 mit authentischem Material zeigt, daß die Verbindungen identisch sind, so daß die angegebene Struktur korrigiert werden muß. Bei vier anderen Diterpenen mußte geklärt werden, ob es sich ebenfalls um Rosan-Derivate handelt, da die zu erwartenden Unterschiede in dem ^1H -NMR-Spektrum schwer vorherzusagen waren. Erneute systematische NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen in der Tat, daß bei zwei Verbindungen Rosan- und bei zwei

weiteren Pimaran-Derivate vorliegen (3 und 5 bzw. 7 und 8). Zunächst haben wir das Ketodiol genau untersucht, da hier zu hoffen war, daß durch sorgfältige Doppelresonanz-Experimente eine Entscheidung zwischen 1 und 3 bzw. 2 und 4 möglich sein sollte. In der Tat läßt sich zeigen, daß das olefinische Proton mit einem allylischen H, das im Acetonid des Naturstoffs als Multiplett bei 2.23 erscheint, koppelt. Letzteres koppelt mit zwei Wasserstoffen, die ihrerseits mit den α -Protonen der Ketogruppe koppeln. Daraus folgt zwingend, daß es sich bei dem allylischen Proton um 10-H handelt und daß damit eine 5,6-Doppelbindung vorliegen muß (s. Tabelle 1). Die nach $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Zusatz beobachteten Shifts stehen ebenfalls gut in Einklang mit der Struktur. Da wir weiterhin eines der Triole als Acetonid durch Oxidation in das des Ketons überführen konnten [1], muß das Triol das Rosan-Derivat 5 sein. Vergleicht man jetzt sehr sorgfältig alle ^1H -NMR-Signale von 3-6 und 9 mit denen der beiden übrigen Diterpene, so erkennt man charakteristische Unterschiede, die nicht auf die unterschiedlichen Funktionen allein zurückgeführt werden können. Auffällig ist vor allem die unterschiedliche Lage

* 221. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 220. Mitt.: Bohlmann, F., Dutta, L. N., Robinson, H. und King, R. M. (1979) *Phytochemistry* 18, 1401.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von 3-8 und 10 (270 MHz, CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

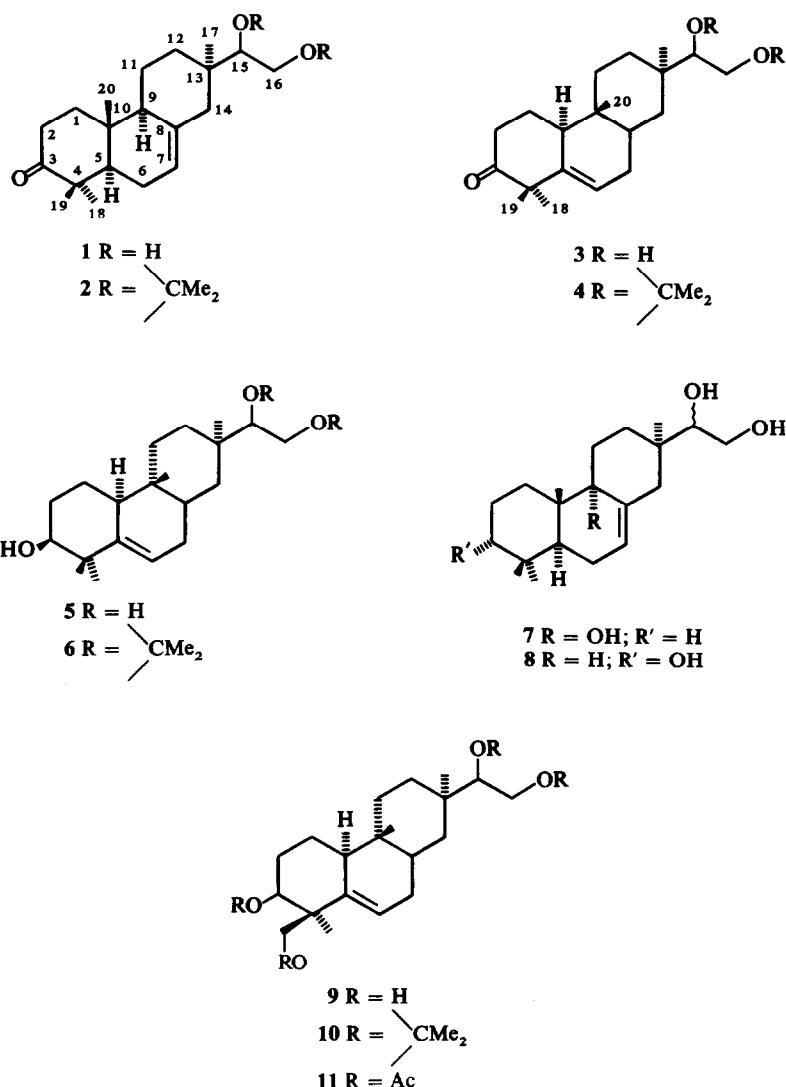
	3	4	Δ^*	5	6	7†	8‡	10
1 α -H		ddd 1.99	0.77					
1 β -H		m 1.61						
2 α -H	ddd 2.54	ddd 2.54	2.52					
2 β -H	ddd 2.40	ddd 2.40	2.66					
3-H	—	—	—	s(br) 3.49	s(br) 3.49		dd 3.46	s(br) 3.74 ddd 5.66
6-H	ddd 5.64	ddd 5.64	0.82	ddd 5.58	ddd 5.58			
7 α -H		d(br) 1.84	0.36					
7 β -H		m 1.72	0.34					
10-H		m 2.23	0.96			m 1.98		
15-H	d(br) 3.78	m 3.92	0.27	m 3.77	m 3.91		dd 3.74	m 3.91
16-H	dd 3.57	m 3.78	0.24	m 3.55	m 3.76	m 3.3-3.9	dd 3.68	m 3.76
16'-H	d 3.37						dd 3.56	
17-H	s 0.96	s 0.94	0.18	s 0.93	s 0.91	s 0.93	s 0.95	s 0.92
18-H	s 1.26	s 1.26	1.75	s 1.15	s 1.14	s 0.98	s 0.97	s 0.88
19-H	s 1.24	s 1.24	1.56	s 1.06	s 1.06	s 0.82	s 0.88	d 3.99 d 3.49
20-H	s 0.70	s 0.71	0.36	s 0.72	s 0.71	s 0.67	s 0.82	s 0.75
$\text{Me}_2\text{C}(\text{OR})_2$	—	s 1.35	0.16	—	s 1.35	—	—	s 1.43
	—	s 1.41	0.17	—	s 1.41	—	—	s 1.45

$J(\text{Hz})$: bei 3-6 und 10: 6,7 α = 5; 6,7 β = 1.5; 6,10 = 2; 7 α ,7 β = 16; bei 3 und 4: 1 α ,1 β = 13; 1 α ,2 α = 5; 1 α ,2 β = 5; 1 α ,10 = 5; 1 β ,2 α = 12.5; 1 β ,2 β = 5; 1 β ,10 = 10; 2 α ,2 β = 14.5; bei 10: 19,19' = 11; bei 7/8: 6 α ,7 = 5; 6 β ,7 ~ 1.5 (bei 8: 7,9 ~ 1.5); 15,16 = 2.5; 15,16' = 8.5; 16,16' = 12.

* Δ —Werte nach Zusatz von ca 0.4 Äquivalenten $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

† 6 α -H ddd 2.17 (J = 12, 4, 3) 6 β -H, 14-H m 2.0-1.75 (3H).

‡ 6-H, 14-H m 2.0-1.78 (4H).



des Signals des olefinischen Protons und die der 4-Methylgruppe. Bei den Rosan-Derivaten liegen sowohl das olefinische als auch die Methylsignale deutlich tiefer als bei den übrigen Diterpenen. Auch die optische Rotation ist bei diesen beiden Verbindungen positiv, während 3, 5 und 9 linksdrehend sind. Alles spricht daher dafür, daß hier wie angegeben die Pimaran-Derivate 7 und 8 vorliegen (s. Tabelle 1). Da, wie Doppelresonanz-Experimente zeigen, bei 7 und 8 jeweils vier allylische Protonen vorhanden sind, sind 8-Hydroxy-9(11)-pimarene auszuschließen. Offen ist jedoch die absolute Konfiguration und die Stereochemie an C-15. Entsprechend möchten wir den vorgeschlagenen Namen Palarosan für

das 3-Desoxo-Derivat von 3 vorschlagen und 7 bzw. 8 als Pimar-7-ene benennen.

Danksagung—Herrn Prof. Dr. X. A. Dominguez, Instituto Tecnológico de Monterrey, danken wir für die Vergleichsproben.

LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Czerson, H. (1979) *Phytochemistry* 18, 115 (die dort angegebenen Strukturen für 8, 13 und 18 sind zu korrigieren, s. diese Arbeit).
2. Dominguez, C., Cisneros, C., Guajardo, E., Villareal, R., Zabel, V. und Watson, W. H. (1978) *Rev. Latinoam. Quim.* 9, 99.