

EIN NEUES DITERPEN AUS *XANTHOCEPHALUM LINEARIFOLIUM**

FERDINAND BOHLMANN†, WERNER KNAUFF†, MICHAEL GRENZ† und MEREDITH A. LANE‡

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

‡ Department of Botany, University of Texas at Austin, U.S.A.

(Eingegangen am 23 April 1979)

Key Word Index—*Xanthocephalum*; Compositae; diterpenoids; new labdane derivative; C₁₀-acetylenes.

Die amerikanische Gattung *Xanthocephalum* (Compositae, Tribus Astereae) ist chemisch noch nicht bearbeitet worden. Wir haben daher zunächst die Wurzeln von neun Arten näher untersucht. Es zeigt sich, daß fast alle Arten die C₁₀-Acetylenverbindungen 1 [1] und 2 [2] enthalten (s. Tabelle 2). Daneben findet man nur wenig andere Verbindungen. Einige Arten enthalten die *p*-Cumarsäureester 5 und 6, während vier Arten Friedelin (3), eine Baccharisoxid (7) und nur eine Art, *X. linearifolium*, Diterpene enthält. Der Hauptinhaltsstoff ist das Labdan-Derivat 8. Es handelt sich also um den Alkohol, der der bereits bekannten Carbonsäure, der Daniellsäure [3], entspricht. Den epimeren Alkohol 9 haben wir zum Vergleich durch Reduktion der entsprechenden Säure mit Alanat hergestellt.† Die ¹H-NMR-Daten zeigen eindeutig, daß die angenommene Konfiguration zutrifft (s. Tabelle 1). Wir möchten 8 Daniellol nennen. In sehr kleiner Menge isoliert man noch zwei weitere Diterpene, bei denen es sich wahrscheinlich um 10 und 11 handelt. Das ¹H-NMR-Spektrum von 10 (s. Tabelle 1) zeigt, daß ein 3α-Angeloyloxy-Rest vorhanden sein dürfte. Im übrigen erkennt man, daß wiederum ein β-substituiertes Furan vorliegt. Das Massenspektrum zeigt, daß noch eine OH-Gruppe vorhanden sein muß, die wahrscheinlich an C-8 steht. Entsprechend fehlen die Signale der Methylenprotonen und statt dessen erkennt man ein zusätzliches Methylsingulett, das nach der Lage gut einer 8-Hydroxy-8-methylgruppierung entsprechen könnte.

* 236. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 235. Mitt. Bohlmann, F., Suwita, A., King, R. M. und Robinson, H. (1979) *Phytochemistry* 18, (im Druck).

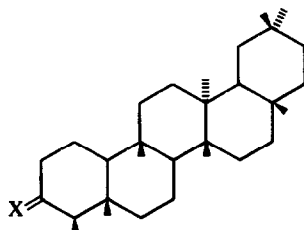
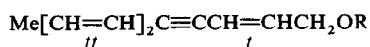
† Die Säure wurde aus *Critonia daleioides* isoliert ((1978) *Phytochemistry* 17, 2101). Die dort angegebene Konfiguration an C-4 ist zu korrigieren, die Carboxylgruppe ist β-ständig.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von 8–11 (270 MHz, CDCl₃, TMS als innerer Standard)

	8	9	10	11
3β-H			dd 4.58	
7α-H	ddd 2.41	ddd 2.40		ddd 2.41
12-H	ddd 2.56	ddd 2.55		
12'-H	ddd 2.25	ddd 2.24	m 2.52	m 3.83
14-H	s(br) 6.27	s(br) 6.26	s(br) 6.30	t 5.58
15-H	dd 7.34	dd 7.34	dd 7.35	—
16-H	s(br) 7.20	s(br) 7.20	s(br) 7.25	s(br) 4.86
17-H	s(br) 4.87	s(br) 4.87		s(br) 4.56
17'-H	s(br) 4.58	s(br) 4.57	s 1.16	s(br) 4.54
18-H	s 0.98	s 0.75	s 0.91	s 0.99
19-H	d 3.76	d 3.41		d 3.76
19'-H	d(br) 3.40	d(br) 3.11	s 0.89	d(br) 3.41
20-H	s 0.67	s 0.73	s 0.86	s 0.68
OAc	—	—		

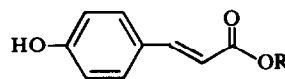
J(Hz): 6α,7α = 3.5; 6β,7α = 2.5; 7α,7β = 14; 11,12 = 13; 11',12 = 4; 11,12' = 11',12' = 7.5; 12,12' = 15; 14,15 = 14,16 = 1.5; 19,19' = 11; bei 10: 2α,3β = 11.5; 2β,3β = 4.5; bei 11: 14,16 = 2; 19,19' = 11. OAng: *q*q 6.05 (*J* = 7, 1.5), *dd* 2.00 (*J* = 7, 1.5), *dq* 1.90 (*J* = 1.5, 1.5).

Bei der zweiten Verbindung ist das NMR-Spektrum weitgehend analog dem von 8. Jedoch ist an die Stelle des Furanringes ein Lactonring getreten, wie an den Signalen für 14- und 16-H zu erkennen ist. Das Fehlen allylischer 12-H Signale läßt vermuten, daß die zusätzliche vorhandene OH-Gruppe an C-12 steht. Aus Substanzmangel konnten jedoch die Strukturen und Konfigurationen 10 und 11 nicht eindeutig gesichert werden. Die absolute Konfiguration ist daher ebenfalls nicht gesichert. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß



3 X = O
4 X = OH, H

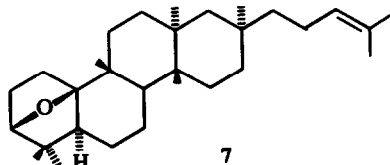
1 R = COC(Me)=CHMe (Ang)
2 R = Ac



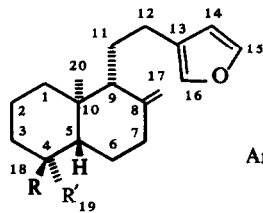
5 R = (CH₂)₁₉Me
6 R = (CH₂)₂₁Me

Tabelle 2. Inhaltsstoffe der untersuchten *Xanthocephalum*-Arten

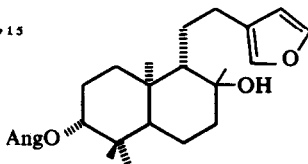
Art (in Klammern Herbar Nr.)	g Wurzeln	
<i>X. benthamianum</i> Hemsl. (ML 2436)	100	5 mg 1, 2 mg 2, 5 mg 3, 5 mg 5 und 6 (ca 1:1)
<i>X. centauroides</i> Willd. (ML 2404)	90	10 mg 1, 2 mg 2, 5 mg 3, 3 mg 4
<i>X. conoideum</i> Hemsl. (ML 2437)	20	2 mg 1, 1 mg 2, 5 mg 5 und 6 (ca 1:1)
<i>X. gymnospermoides</i> Benth. et Hook. (ML 2461)	45	3 mg 1, 1 mg 2
<i>X. humile</i> Benth. et Hook. (ML 2395)	25	1 mg 1
<i>X. linearifolium</i> Greenm. (ML 2398)	200	20 mg 8, 2 mg 10, 2 mg 11
<i>X. megalocephalum</i> Fern. (ML 2489)	70	Spur $\text{CH}=\text{CH}[\text{C}\equiv\text{C}]_2$ (?), 34 mg 5 und 6 (ca 1:1), 70 mg 7
<i>X. seriocarpum</i> A. Gray (ML 2455)	20	—
<i>X. wrightii</i> A. Gray (ML 2523)	140	5 mg 1, 2 mg 2, 5 mg 3, 5 mg Squalen
<i>X. sp. nov.</i> (ML 2474)	110	5 mg 1, 2 mg 2, 5 mg 3, 3 mg 4



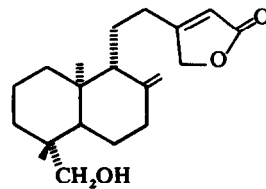
7



8 R = Me; R' = CH₂OH
9 R = CH₂OH; R' = Me



10



11

für die Gattung *Xanthocephalum* die Acetylenverbindungen 1 und 2 charakteristisch sind, obwohl diese Verbindungen vereinzelt auch bei anderen Gattungen der Tribus Astereae zu beobachten sind [4]. Bei *X. seriocarpum* war die Menge nicht ausreichend, um definierte Verbindungen isolieren zu können. *X. megalocephalum* und *X. linearifolium*, die beide keine Acetylenverbindungen enthalten, liefern Verbindungstypen, die auch in der sehr nahe verwandten Gattung *Gutierrezia* vorkommen [5]. Die Eingruppierung dieser Arten ist evt. zu überprüfen.

EXPERIMENTELLES

IR: CCl₄; MS: 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation, CHCl₃. Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether-Petrol, 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. II) und weiter durch mehr-

fache DC (Si gel GF 254).

Daniellol (8). Farbloses Öl, IR cm⁻¹: 3630 (OH); 1640, 895 (C=CH₂); 875 (Furan). MS: M⁺ m/e 302.225 (44%) (C₂₀H₃₀O₂); -Me 287 (6); -H₂O 284 (5); -CH₂OH 271 (56); Pyrrylium-Kation 81 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-14} \frac{578}{-15} \frac{546}{-17} \frac{436 \text{ nm}}{-23} (c = 1.0).$$

Reduktion von Polyalthasäuremethylester. 10 mg Polyalthasäuremethylester† in 2 ml Ether reduzierte man mit 20 mg LiAlH₄. Nach DC (Ether-Petrol, 1:1) erhielt man 7 mg 9, ¹H-NMR s. Tabelle 1.

Angelicat 10. Farbloses Öl, IR cm⁻¹: 3620 (OH); 1725, 1650 (C=CCO₂R). MS: M⁺ m/e 402 (0.3%) (C₂₅H₃₈O₄); -H₂O 384 (1); -C₄H₇CO₂H 302 (11); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

Lacton 11. Farbloses Öl, IR cm⁻¹: 3630 (OH); 1770 (Lacton). MS: M⁺ m/e 334 (2%) (C₂₀H₃₀O₄); -H₂O 316 (2); -CH₂OH 303 (100).

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

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Zdero, C. und Kapteyn, H. (1969) *Chem. Ber.* **102**, 1682.
2. Bohlmann, F., Kleine, K. M. und Bornowski, H. (1965) *Chem. Ber.* **98**, 369.
3. Haeusser, J., Lombard, R., Lederer, F. und Ourisson, G. (1961) *Tetrahedron* **12**, 205.
4. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
5. Bohlmann, F., Zdero, C., King, R. M. und Robinson, H. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1533.

Phytochemistry, 1979, Vol. 18, pp. 2042–2043. © Pergamon Press Ltd. Printed in England.

0031-9422/79/1201-2042 \$02.00/0

STEROLS OF *AGARUM CRIBOSUM*: DESMOSTEROL IN A BROWN ALGA

JOAN D. NEWBURGER*, J. JOHN UEBEL*, MIYOSHI IKAWA*, KENNETH K. ANDERSEN* and ROBERT B. GAGOSIAN†

* Chemistry Department, University of New Hampshire, Durham, NH 03824, U.S.A.;

† Chemistry Department, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543, U.S.A.

(Received 10 May 1979)

Key Word Index—*Agarum cribosum*; Phaeophyceae; brown alga; sterols; desmosterol; cholesterol derivatives.

Abstract—The sterol composition of the cold water brown alga *Agarum cribosum* was determined by GC-MS. Six of the seven sterols found were identified as stigmasta-5, (*E*)-24(28)-dien-3 β -ol (fucosterol), 24-methylenecholest-5-en-3 β -ol (24-methylenecholesterol), cholest-5-en-3 β -ol (cholesterol), 3 β -hydroxycholest-5-en-24-one (24-ketocholesterol), 24 ξ -stigmasta-5,28-diene-3 β ,24-diol (saringosterol) and cholesta-5,24-dien-3 β -ol (desmosterol).

INTRODUCTION

In our examination of the brown alga *Agarum cribosum* for possible chemical defensive agents, we have made a study of the major chemical constituents of this species. In this paper we report on its sterol composition. Of particular note is the detection in small amounts of the sterol desmosterol (cholesta-5,24-dien-3 β -ol). This sterol is common in red algae but its presence has not been confirmed in brown algae although Patterson [1] tentatively identified it in *Laminaria digitata* and *L. faeroensis* by GLC retention times. Our mass spectral analysis positively confirms this sterol's presence in a brown alga.

RESULTS

The non-saponifiable lipids of *Agarum cribosum* (2.7 g) were separated by preparative HPLC and two sterol fractions with differing NMR spectra were obtained. The NMR spectrum of fraction 1 was similar to that of fucosterol but it also contained a peak at 4.8 ppm (δ) corresponding to the terminal methylene protons at C-24 of 24-methylenecholesterol. Both fractions were acetylated and each was analysed by high resolution glass capillary GC-MS. Fraction 1 (1.08 g) contained fucosterol and 24-methylenecholesterol; fraction 2 (19 mg) was a complex mixture containing at least 7 sterols which were identified by mass spectrometry.

Table 1 presents the molecular ions of the sterol

Table 1. Sterol composition of *Agarum cribosum*

Sterol	Identity	M ⁺ - 60	% of total sterols (combined fractions 1 and 2)
I	Cholest-5-en-3 β -ol (cholesterol)	368	<0.05
II	Cholesta-5,24-dien-3 β -ol (desmosterol)	366	<0.05
III	24-Methylenecholest-5-en-3 β -ol (24-methylenecholesterol)	380	10.80
IV	Stigmasta-5, (<i>E</i>)-24(28)-dien-3 β -ol (fucosterol)	394	88.70
V	3 β -Hydroxy-cholest-5-en-24-one (24-ketocholesterol)	382	<0.05
VI	24 ξ -Stigmasta-5,28-diene-3 β ,24-diol (saringosterol)	410	0.40
VII	Unknown	410	<0.05

acetates and their percentages of the total sterol composition. Identification of each sterol was made by the comparison of its MS with that of an authentic sample or, for 24-methylenecholesterol, by identity to the published spectrum [2].

The acetate of sterol II (Table 1) appeared to be a dehydrocholesteryl acetate from its molecular ion. The major fragmentation ions were at *m/e* 351 (*M* - 60 - 15); 324 (*M* - 60 - 42); 281, 282, 283 (*M* - 60 - 69, + H⁺ or - H⁺); 253 (*M* - 60 - 112 - H₂) in agreement with the published spectrum of desmosteryl acetate [3]. There were marked differences between the spectrum of sterol II acetate and that of 22-dehydrocholesteryl acetate and 7-dehydrocholesteryl acetate. Sterol VII acetate had