

# EIN NEUES FURANOEREMOPHILAN-DERIVAT AUS *LIGULARIA MACROPHYLLA\**

FERDINAND BOHLMANN und MICHAEL GRENZ

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

(Eingegangen am 6 September 1978)

**Key Word Index**—*Ligularia macrophylla*; Compositae; new furanoeremophilanic acid.

Aus *Ligularia macrophylla* DC. sind bereits die Abkömmlinge der Pyrrolizidin-Alkaloide Clivorin und Ligularin [1] sowie ein Lacton [2] isoliert worden. Die Untersuchung der Wurzeln ergibt neben bereits bekannten Verbindungen (1–6) ein neues Furanoeremophilan, dem nach den spektroskopischen Daten die Konstitution 7 zukommt (s. Tabelle 1). Wie bei anderen *cis*-ringverknüpften Vertretern ist auch hier erst bei erhöhter Temperatur ein klar interpretierbares  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erhalten. Die zu beobachtenden Kopplungskonstanten zeigen, daß 7 bei  $60^\circ$  in der 'Steroid'-Konformation vorliegt. Während entsprechende Säuren häufig in Vertretern der Tribus Senecioneae vorkommen, haben wir Methylester bisher nicht isoliert.

## EXPERIMENTELLES

Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile (angezogen aus Samen, Herbar Nr. 77/935) extrahierte man mit Ether-Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte 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 authentischen Verbindungen. 1.5 kg Wurzeln ergaben 300 mg 1, 120 mg 3, 10 mg 4, 1 g 5, 100 mg 6 und 50 mg 7 (Ether-Petrol 1:3), während 3 kg oberirdische Teile 50 mg 2, 30 mg 5 und 20 mg 7 lieferten.

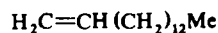
\* 187. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 186. Mitt. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1979) *Phytochemistry* 18 (im Druck).

Tabelle 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 7 (270 MHz, TMS als innerer Standard)

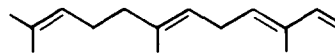
	$\text{C}_6\text{D}_6$ ( $60^\circ$ )	$\text{CDCl}_3$
4 $\alpha$ -H	m 2.53	m 2.46
6 $\beta$ -H	s(br) 6.47	m 6.26
9 $\alpha$ -H	dd(br) 2.25	m 2.85
9 $\beta$ -H	dd(br) 2.69	m 2.55
10 $\beta$ -H	m 2.53	m 2.46
12-H	s(br) 6.96	s(br) 7.06
13-H	d 1.97	s(br) 1.87
14-H	s 1.19	s(br) 1.08
OAng	qq 6.43	q(br) 6.11
	dq 1.96	d(br) 2.00
	dq 1.85	s(br) 1.91
$\text{CO}_2\text{Me}$	s 3.39	s 3.68

$J(\text{Hz})$ : 9 $\alpha$ , 9 $\beta$  = 17; 9 $\alpha$ , 10 $\beta$  = 5; 9 $\beta$ , 10 $\beta$  = 7; 12, 13 = 1.3; 3', 4' = 7; 3', 5' = 4', 5 = 1.5.

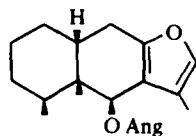
6 $\beta$ -Angeloyloxy-10 $\beta$ -H-furanoeremophilan-15-säuremethylester (7). Farbloses Öl, IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CO}_2\text{Me}$  1730;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1710, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  360.194 (3%) (ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5$ , 360.194);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  260 (98);  $260 - \text{CO}$  232 (25);  $260 - ^*\text{OMe}$  229 (9);  $260 - \text{HCO}_2\text{Me}$  200 (44);  $200 - ^*\text{Me}$  185 (45);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).



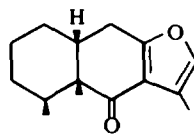
1



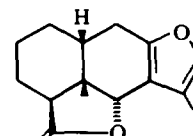
2



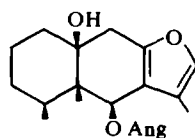
3[3]



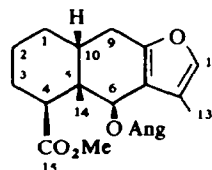
4[4]



5[5]



6[6]



7

## LITERATUR

1. Klasek, A., Sedmera, P. und Santany, F. (1971) *Coll. Czech. Chem. Commun.* **36**, 2205.
2. Nikonova, L. P. und Nikonov, G. K. (1976) *Khim. Prir. Soedin.* 742.
3. Naya, K., Nakagawa, M., Hayashi, M., Tsuja, K. und Naito, M. (1971) *Tetrahedron Letters* 2931.
4. Ishii, H., Tozjo, T. und Minato, H. (1966) *J. Chem. Soc. (D)* 1545.
5. Moriyana, Y., Tsuyuki, T., Takahashi, T. und Koyama, A. (1974) *Phytochemistry* **13**, 288.
6. Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 3928.

*Phytochemistry*, 1979, Vol. 18, pp. 492-493. © Pergamon Press Ltd. Printed in England.

0031-9422/79/0301-0492 \$02.00/0

## EIN NEUES KAURENSÄURE- UND EIN EUPARIN-DERIVAT AUS OYEDAEA-ARTEN\*

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

(Eingegangen am 29 Juni 1978)

**Key Word Index**—*Oyedaea boliviana*; *O. lanceolata*; Compositae; Heliantheae; new kaurenic acid derivative; new tremetone derivative.

Die in Süd- und Zentralamerika heimische Gattung *Oyedaea* ist bisher chemisch noch nicht untersucht worden. Beide werden von T. F. Stuessy [1] in die dritte Gruppe der Subtribus Verbesininae eingeordnet, aus der bisher nur *Perymenium*-[2], *Zexmenia*-[3], *Steiractinia*-[3] und *Lasianthea*-[3] Arten untersucht wurden. Es war daher wünschenswert, einige Vertreter anderer Gattungen zu untersuchen, um festzustellen, ob ähnliche Inhaltsstoffe vorliegen wie bei den bisher untersuchten.

Die Wurzeln von *Oyedaea boliviana* Britton enthalten neben Humulen (2) und den Acetylenverbindungen 3 und 4 [4] die Kaurensäurederivate 5, 6, 8, 10 und 12, von denen 8 noch nicht bekannt war. 6 und 8 ließen sich nur als Methylester trennen. Die Struktur von 9 folgt eindeutig aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten (s. Tabelle 1),

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 7 und 9 (270 MHz, TMS als innerer Standard, δ-Werte)

	7 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	9 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
13-H	s(br) 2.58	s(br) 2.61
15β-H	s(br) 6.37	s(br) 6.38
17-H	s(br) 5.40	s(br) 5.42
17'-H	s(br) 5.05	s(br) 5.07
18-H	s 0.91	s 0.91
19-H	s 1.10	s 1.10
OCOR	qq 5.75	qq 6.98
	dq 1.92	dq 1.40
CO <sub>2</sub> Me	s 3.36	dq 1.85
		s 3.36

J(Hz): bei 7 und 9: 3',4' = 7; 3',5' = 4', 5' = 1.

\* 170. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 169. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 125.

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 13 (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz)

4-H	s 6.64	12-H	s 2.09
7-H	s 7.75	13-H	s 2.36
8-H	q 5.10*	OMe	s 3.95
9-H	d 1.51*		

\* J = 6 Hz.

die denen von 7 weitgehend entsprechen. 6 haben wir schon früher aus einer *Wedelia*-Art isoliert [5].

Weiterhin isoliert man das Keton 13, dessen Konstitution ebenfalls klar aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten zu entnehmen ist (s. Tabelle 2). Zweifellos ist 13 ein Derivat des Methoxy-tremetons (14), aus dem es durch Oxydation, Isomerisierung und Reduktion der Acetylgruppe hervorgegangen ist.

Die oberirdischen Teile enthalten neben Germacren D (1) ebenfalls 5 und 12. Auch die Wurzeln und die oberirdischen Teile von *Oyedaea lanceolata* (Rusby) Blake liefern 1, 5, 6 und 12 sowie die Kaurenderivate 10 und 11.

Überblickt man die Ergebnisse über die bisher untersuchten Arten der dritten Gruppe der Subtribus Verbesininae, so erkennt man, daß in allen bisher untersuchten Arten Kaurensäure-Derivate sehr verbreitet sind, nur bei *Zexmenia brevifolia* ist über derartige Verbindungen nichts berichtet, dafür sind dort Germacranolide isoliert worden [3]. Auch die Dithioverbindung 4 ist in fast allen Arten vorhanden.

## EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl<sub>4</sub>; <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß.

Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether/Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte