

# NEUE LABDAN-DERIVATE UND ANDERE INHALTSSTOFFE AUS *RELHANIA ACEROSA\**

FERDINAND BOHLMANN und JASMIN JAKUPOVIC

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

(Eingegangen am 6 September 1978)

**Key Word Index**—*Relhania acerosa*; Inuleae; Compositae; new labdane derivatives; new degraded thymol derivatives.

**Abstract**—The investigation of *Relhania acerosa* afforded, in addition to known compounds, three new labdane derivatives, two of which are esterified with succinic acid and one which has an anomalous carbon skeleton. Furthermore, several new aromatic compounds are isolated, which are most probably degraded thymol derivatives. The structures are elucidated by spectroscopic methods and by some chemical transformations. The stereochemistry of one of the new labdanes has been established by a partial synthesis. The chemotaxonomic situation is briefly discussed.

## EINLEITUNG

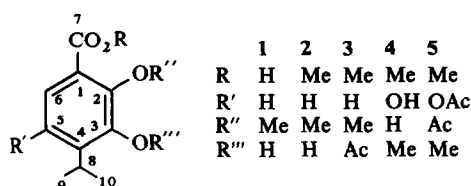
Die systematische Einteilung der Tribus Inuleae bereitet Schwierigkeiten [1]. Momentan werden die Gattungen in drei Subtribus eingeordnet [1]. Aus Gattungen der Subtribus Athrixiinae, die fast alle südafrikanischen Ursprungs sind, haben wir bereits mehrere Vertreter auf ihre Inhaltsstoffe untersucht. Aus der Gattung *Athrixia* isoliert man vor allem Thymol-Derivate und Diterpene [2]. Das gilt auch für die Gattungen *Macowania* [3] und *Printzia* [4] während aus Vertretern der Gattungen *Leyssera* [5] und *Relhania* [6] Euparin-Derivate isoliert werden. Für die Gattung *Stoebe* [6, 7] scheinen dagegen *p*-Hydroxyacetophenon-Derivate typisch zu sein, während bei einer *Callilepis*-Art [8] in hoher Konzentration ein Thymol-Derivat und aus *Anaxeton*-Arten [9] Cumarine isoliert werden. Bei *Phagnalon*-Arten, die im Mittelmeergebiet heimisch sind, findet man dagegen Prenylchinone [10]. Weitverbreitet ist weiterhin das Pentainen [11]. Die Untersuchung einer weiteren *Relhania*-Art liefert vier neue Labdan-Derivate sowie neben bereits bekannten Verbindungen mehrere abgebaute Thymol-Derivate.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

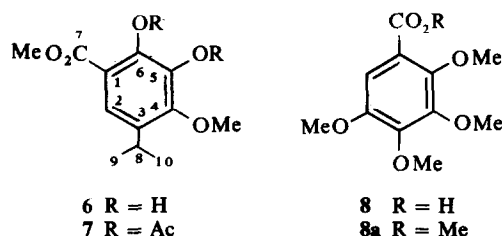
Die Wurzeln der in Natal heimischen *Relhania acerosa* (DC.) Bremer (= *Nestlera acerosa* (DC.) Harv.) enthalten neben Lanosterol(11) und Dammadienylacetat (10) sowie Friedelinol(12) fünf Aromaten, bei denen es sich nach den spektroskopischen Daten und denen einiger Derivate um die Verbindungen 1, 2, 4, 6 und 8 handelt (s. Tabelle 1). Für die Stellung der O-Funktionen bei 1 und 2 sprechen die beobachteten Verschiebungen der Signale der aromatischen Protonen nach Acetylierung der freien phenolischen OH-Gruppen. Das gilt analog für die Konstitutionen von 4 und 6. Eine ähnliche Verbindung wie 6 haben

wir kürzlich aus einer *Macowania*-Art isoliert [3]. Bei der Tetramethoxyverbindung 8 ist wiederum die Lage des aromatischen Protonensignals entscheidend. Bei jeder anderen Substitution wäre eine höhere Lage des betreffenden Signals zu erwarten. 1, 2, 4 und 6 sind wahrscheinlich Oxydationsprodukte von *p*- bzw. *m*-Thymol.

Auch die oberirdischen Teile enthalten 10–12 sowie Oleanolsäure (13), 8 und Veratrumsäure (9). Daneben



isolierte man als Hauptinhaltsstoffe den Bernstein-säurehalbester 16 und Ent-Labda-8(17),13-diensäure (14) [12]. In kleinerer Menge erhält man auch das Epoxid 20 sowie das ungesättigte Keton 24. Die vier Diterpensäuren werden als Methylester gereinigt. Die Konstitutionen werden durch intensive <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie durch einige Umwandlungen geklärt, 17 liefert mit Alanat den Alkohol 18, der als Acetat 19 charakterisiert wird. 18 läßt sich weiterhin mit Bernsteinsäureanhydrid in den Naturstoff 16 überführen. Auch 21 läßt sich mit Alanat partiell zu 22 reduzieren, ohne daß dabei der Epoxidring angegriffen wird. Zur Klärung der Stereochemie an C-8 haben wir 14



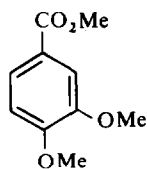
\*180. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 179. Mitt. Bohlmann, F. und Jakupovic, J. (1979) *Phytochemistry* 18, 625.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 1–9 (270 MHz, TMS als innerer Standard,  $\text{CDCl}_3$ )

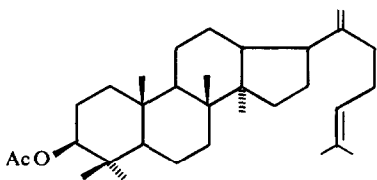
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2-H	—	—	—	—	—	s 7.43	s 7.71	—	d 7.56
5-H	d 6.64	d 6.50	d 6.85	—	—	—	—	—	d 6.90
6-H	d 7.76	d 7.63	d 7.68	s 7.12	s 7.45	—	—	s 7.12	dd 7.69
8-H	qq 3.43	qq 3.57	qq 3.46	qq 3.57	qq 3.18	qq 3.17	qq 3.03	—	—
9-H	d 1.38	d 1.36	d 1.29	d 1.34	d 1.25	d 1.23	d 1.23	—	—
10-H	d 1.38	d 1.36	d 1.29	d 1.34	d 1.25	d 1.23	d 1.23	—	—
OMe	s 3.85	s 3.88 s 3.80	s 3.91 s 3.82	s 3.91 s 3.86	s 3.85 s 3.84	s 3.99 s 3.93	s 3.87 s 3.81	s 3.96 s 3.91 s 3.90 s 3.88 s 3.87	s 3.95 s 3.94
OH	—	—	—	s 11.12 s 6.29	—	s 6.37	—	—	—
OAc	—	—	—	—	s 2.36 s 2.34	—	s 1.38 s 2.37	—	—

$J$  (Hz): 1,6 = 2; 5,6 = 8,5; 8,9 = 8,10 = 7.

mit *m*-Chlorperbenzoesäure zu 23 epoxidiert. Man erhält praktisch nur ein Epoxid, so daß anzunehmen ist, daß der Angriff von der weniger behinderten  $\beta$ -Seite erfolgt. Alanat-Reduktion liefert wie 21 den Alkohol 22, der mit Bernsteinsäureanhydrid in den mit natürlichem Material

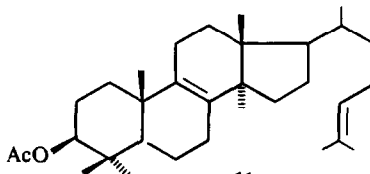


9



10

stitutionen sprechen eindeutig die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (s. Tabelle 2). Durch intensive Doppelresonanzexperimente lassen sich die Zuordnungen sichern. Im übrigen sind die NMR-Signale von 15 mit dem des bekannten isomeren Esters mit 7,8-Doppelbindung weitgehend analog. Auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten sind gut mit den Konstitutionen vereinbar (s. Tabelle 2).



11

identischen Halbester 20 übergeführt werden kann. Damit ist gleichzeitig gesichert, daß die Stereochemie in allen Fällen die gleiche ist. Für die angegebenen Kon-

Die genaue Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von 25 zeigt, daß die gleiche Seitenkette wie bei 15 vorliegen muß (s. Tabelle 3). Da die beiden Doubletts mit geminaler

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 16–23 (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

	16	17	18	19	20	21	22	23	C	$^{13}\text{C}$	16	20
6 $\beta$ -H	ddd 2.39	ddd 2.39	ddd 2.39	ddd 2.39								
12-H	ddd 2.18	ddd 2.17	ddd 2.16	ddd 2.18	m 2.15		m 2.15	m 2.2	1	39.3	39.3	
12'-H	ddd 1.97	ddd 1.97	ddd 1.97	ddd 1.97	-1.50		1.90	-2.0	2	19.5	20.1	
14-H	t(br) 5.31	t(br) 5.30	t(br) 5.39	t(br) 5.32	tq 5.31		tq 5.40	q 5.71	3	42.4	42.2	
15-H	d(br) 4.63	d(br) 4.62	d(br) 4.14	d(br) 4.60	d(br) 4.61		d(br) 4.15	—	4	33.6	33.6	
16-H	s(br) 1.70	s(br) 1.70	s(br) 1.67	s(br) 1.70	s(br) 1.67		s(br) 1.66	d 2.18	5	55.8	53.5*	
17-H	s(br) 4.84	s(br) 4.82	s(br) 4.82	s(br) 4.83	dd 2.74	dd 2.74	dd 2.74	dd 2.79	6	24.6	22.0	
17'-H	s(br) 4.52	s(br) 4.50	s(br) 4.51	s(br) 4.52	d 2.51	dd 2.50	d 2.50	d 2.50	7	38.5	41.3	
18-H	s 0.88	s 0.88	s 0.87	s 0.88	s 0.90	s 0.91	s 0.90	s 0.55	8	148.6	59.3	
19-H	s 0.81	s 0.81	s 0.89	s 0.81	s 0.83	s 0.84	s 0.83	s 0.88	9	56.4	55.3*	
20-H	s 0.69	s 0.69	s 0.68	s 0.69	s 0.81	s 0.82	s 0.81	s 0.85	10	35.8	40.5	
OCOR	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> m 2.66	s 2.64	—	s 2.06	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> m 2.66	s 2.64	—	—	11	21.8	15.2	
OMe		s 3.70	—			s 3.69	—	s 3.73	12	38.5	36.7	
									13	143.3	143.1	
									14	118.0	118.3	
									15	61.8	61.8	
									16	16.5	16.5	
									17	106.3	65.8	
									18	33.6	33.6	
									19	21.8	21.7	
									20	14.6	14.8	

$J$ (Hz): 5 $\alpha$ ,6 $\beta$  = 2; 5 $\beta$ ,6 $\beta$  = 4; 6 $\alpha$ ,6 $\beta$  = 13; 11,12 = 10; 11',12 = 4; 12,12' = 14; 14,15 = 7; 14,16 = 1; bei 20–23: 17,17' = 4.5; 17,9 $\alpha$  = 1.5.

\* Evt. austauschbar.

Tabelle 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **25** und **26** (270 MHz)

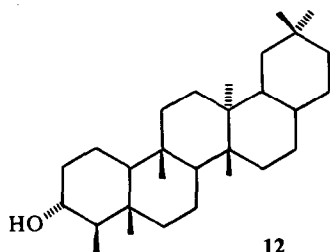
	<b>25</b>			<b>26</b>	
	$\text{CDCl}_3$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\Delta^*$	$\text{CDCl}_3$	$\text{C}_6\text{D}_6$
1-H	<i>s</i> (br) 5.87	<i>s</i> (br) 5.92	1.65	<i>s</i> (br) 5.45	<i>s</i> (br) 5.42
2 $\alpha$ -H	—	—	—	<i>m</i> 4.27	<i>m</i> 4.20
3 $\alpha$ -H	<i>d</i> 2.09	<i>d</i> 2.01	1.66	<i>dd</i> 1.20	<i>dd</i> 1.12
3 $\beta$ -H	<i>d</i> 2.33	<i>d</i> 2.14	1.63	<i>ddd</i> 1.80	<i>ddd</i> 1.59
5 $\alpha$ -H	<i>m</i> 1.8	<i>m</i> 1.78	0.55†	<i>m</i> 1.9	<i>m</i> 1.7
8 $\alpha$ -H	<i>m</i> 1.55	<i>m</i> 1.33		<i>m</i> 1.59	<i>m</i> 1.36
14-H	<i>q</i> 5.56	<i>q</i> 5.77	0.24	<i>q</i> 5.66	<i>q</i> 5.87
16-H	<i>d</i> 2.16	<i>d</i> 2.16	0.18	<i>d</i> 2.17	<i>d</i> 2.23
17-H	<i>d</i> 0.84	<i>d</i> 0.60	0.23	<i>d</i> 0.85	<i>d</i> 0.78
18-H	<i>s</i> 1.02	<i>s</i> 0.66	0.39	<i>s</i> 1.00	<i>s</i> 0.82
19-H	<i>s</i> 1.04	<i>s</i> 0.80	0.53	<i>s</i> 1.03	<i>s</i> 0.88
20-H	<i>s</i> 0.99	<i>s</i> 0.65	0.30	<i>s</i> 0.85	<i>s</i> 0.72
OMe	<i>s</i> 3.70	<i>s</i> 3.46	0.13	<i>s</i> 3.69	<i>s</i> 3.46

\*  $\Delta$ -Werte nach Zusatz von *ca* 0.3 Äquivalenten  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ; † *dd* 2.33.

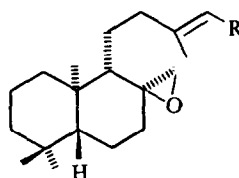
$J(\text{Hz})$ : 14,16 = 1; 8,17 = 7; bei **25** 3 $\alpha$ ,3 $\beta$  = 15; 5 $\alpha$ ,6 $\alpha$  = 5; 5 $\alpha$ ,6 $\beta$  = 11; bei **26**: 1,2 $\alpha$  < 1; 1,3 $\beta$  = 1; 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$  = 9; 2 $\alpha$ ,3 $\beta$  = 5; 3 $\alpha$ ,3 $\beta$  = 13.

Kopplung bei 2.14 und 2.01 (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) zweifellos Wasserstoffen neben der Ketogruppe zugeordnet werden müssen, kommt nur eine Situation in Betracht, bei der neben dieser  $\text{CH}_2$ -Gruppe keine nachbarständigen

beobachteten relativen  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Shifts von 17- und 20-H die fast gleich groß sind, was bei äquatorialer Stellung der 8-Methylgruppe schwer verständlich wäre, da klar erkennbar ist, daß das Shift-Reagenz hauptsächlich mit der Ketogruppe komplexiert. Mit Natriumborant erhält

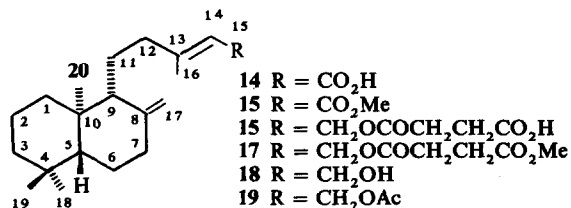
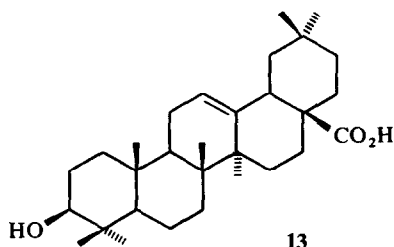


Wasserstoffe stehen. Da weiterhin aus dem IR- und NMR-Spektrum klar zu entnehmen ist, daß ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton vorliegen muß, ist **25** die einzig mögliche Anordnung, wenn man nicht ein völlig umgelagertes System annehmen will. Alle Daten sprechen jedoch für ein normales Dekalin-Derivat. Während die E-Konfigura-

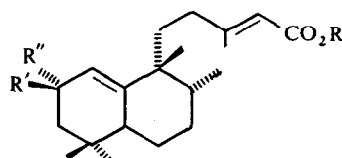


**20** R =  $\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$   
**21** R =  $\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$   
**22** R =  $\text{CH}_2\text{OH}$   
**23** R =  $\text{CO}_2\text{Me}$

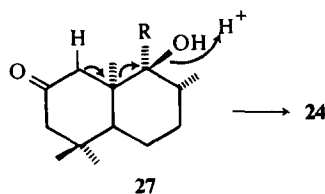
man nur einen Alkohol mit  $\beta$ -ständiger OH-Gruppe, was bei der angegebenen Konfiguration verständlich ist. Offenbar liegt **25** in einer Konformation vor, bei der der Winkel zwischen 1- und 2 $\alpha$ -H *ca* 90° beträgt, da die



tion der 13,14-Doppelbindung klar aus dem NMR-Spektrum folgt, ist die Stereochemie an C-8 nicht völlig gesichert. Für eine axiale Methylgruppe sprechen die



**24** **25** **26**  
R H Me Me  
R' } = 0 } = 0 OH  
R'' } = 0 } = 0 H



betreffende Kopplung sehr klein ist. Damit im Einklang stehen die beobachteten Kopplungen für  $J_{2\alpha,3\alpha}$  und  $J_{2\alpha,3\beta}$ . **24** ist ein Diterpen mit anomaler Stellung einer Methylgruppe. Wahrscheinlich wird **24** aus dem 9-Hydroxyketon **27** gebildet (s. Schema). **24** möchten wir Relhania-säure nennen.

Obwohl es sich bei den hier isolierten Inhaltsstoffen um z. T. neuartige handelt, passen sie dem Typ nach doch gut in das Schema der bisher aus Vertretern der Subtribus Athrixiinae isolierten. Die bisher untersuchten *Relhania*-Arten haben jedoch andere Verbindungen geliefert, so

daß weitere Untersuchungen notwendig sind, um zu klären, ob die Eingruppierung der ehemaligen *Nestlera*-Arten chemisch untermauert werden kann.

### EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9,  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß: optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter,  $\text{CHCl}_3$ ; Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile (Herbar Nr. 77/257 am Sani-Pass in Natal 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). Als Laufmittel dienten Ether/Petrol-Gemische. Die Diterpensäuren veresterte man mit Diazomethan und trennte die erhaltenen Ester durch DC. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Verbindungen. 140 g Wurzeln ergaben 400 mg 10 und 11 (ca 1:1), 120 mg 12, 120 mg 1 (Ether), 20 mg 2 (Ether/Petrol 1:1), 5 mg 4 (Ether/Petrol 1:1), 20 mg 6 (Ether/Petrol 1:1) und 20 mg 8 (Ether/Petrol 1:3), während 210 g oberirdische Teile 1.5 g 10 und 11 (ca 1:1), 200 mg 12, 100 mg 13, 70 mg 8 (als Methylester isoliert), 10 mg 9, 1.6 g 14 (linksdrehend), 2 g 16 (Ether), 40 mg 20 (Ether) und 80 mg 24 (Ether) lieferten.

3-Hydroxy-4-isopropyl-2-methoxybenzoesäure (1). Farbloses Öl, das zur Reinigung mit Diazomethan verestert wurde. Nach DC (Ether/Petrol 1:1) erhielt man 2, farbloses Öl, identisch mit natürlichem Material.

3-Hydroxy-4-isopropyl-2-methoxybenzoesäuremethylester (2). Farbloses Öl, IR: OH 3600;  $\text{PhCO}_2\text{R}$  1730, 1600  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+ m/e$  224.105 (33%) (ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$  224.105);  $-\text{Me}$  209 (27);  $-\text{OMe}$  (24); 209  $-\text{MeOH}$  177 (100). 20 mg 2 erwärmte man in 0.5 ml Acetanhydrid unter Zusatz von 4-Pyrrolidinopyridin [13] 30 min auf 70°. Nach DC (Ether/Petrol 1:1) erhielt man 20 mg 3, farbloses Öl, NMR s. Tabelle 1.

2,5-Dihydroxy-4-isopropyl-3-methoxybenzoesäuremethylester (4). Farbloses Öl, IR: OH 3520; OH (brückengebunden) 3300–2700;  $\text{PhCO}_2\text{R}$  1670, 1620  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+ m/e$  240 (20);  $-\text{MeOH}$  208.074 (81) (ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$  208.074); 208  $-\text{Me}$  193 (100). 5 mg 4 wurden wie oben acetyliert. Nach DC (Ether/Petrol 1:1) erhielt man 5 mg 5, farbloses Öl, NMR: s. Tabelle 1.

5,6-Dihydroxy-3-isopropyl-4-methoxybenzoesäuremethylester (6). Farbloses, nicht ganz einheitliches Öl, 10 mg 6 wurden unter Zusatz von Kaliumacetat wie oben acetyliert. Nach DC (Ether/Petrol 1:1) erhielt man 10 mg 7, farbloses Öl, IR:  $\text{PhOAc}$  1780;  $\text{PhCO}_2\text{R}$  730, 1600  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+ m/e$  324.121 (1%) (ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7$  324.121);  $-\text{Keten}$  282 (23); 282  $-\text{Keten}$  240 (66); 240  $-\text{MeOH}$  208 (100); 208  $-\text{CO}$  180 (55).

2,3,4,5-Tetramethoxybenzoesäuremethylester (8a). Farbloses Öl, IR:  $\text{PhCO}_2\text{R}$  1735, 1600, 1490, 1470, 1410, 1350  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+ m/e$  256.095 (100%) (ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$  256.095);  $-\text{OMe}$  225 (51); 225  $-\text{CO}$  197 (65).

Ent-Labda-8(17),13-dien-15-ol-bernsteinsäurehalbester (16). Zähes, farbloses Öl, IR:  $\text{CO}_2\text{H}$  3500–2600, 1715,  $\text{CO}_2\text{R}$  1740;  $\text{C}=\text{C}$  1645  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+ m/e$  390.275 (15%) (ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$  390.275);  $-\text{Me}$  375 (6);  $-\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  272.250 (20) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$  272.250); 272  $-\text{Me}$  257 (51);  $\text{C}_6\text{H}_9$  + 81 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\text{D}} = \frac{589}{-21.1} \frac{578}{-22.2} \frac{546}{-25.2} \frac{436 \text{ nm}}{-40.6} \quad (c = 2.0).$$

16 überführte man mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in den Methylester 17, farbloses Öl, IR:  $\text{CO}_2\text{R}$  1740;  $\text{CH}=\text{CH}$  3050, 1640  $\text{cm}^{-1}$ . NMR: s. Tabelle 2. 110 mg 17 in 3 ml absol. Ether versetzte man mit 100 mg  $\text{LiAlH}_4$ . Nach 15 min wurde mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt und man erhielt nach DC (Ether/Petrol 1:1) 75 mg 18, farbloses

Öl, (NMR: s. Tabelle 2). 75 mg 18 in 2 ml absol. Pyridin rührte man 2 hr mit 200 mg Bernsteinsäureanhydrid bei 70°. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 95 mg praktisch reines 16, das zur Reinigung in den Methylester 17 übergeführt wurde, farbloses Öl, identisch mit dem aus dem Naturstoff erhaltenen Ester. 20 mg 18 wurden mit 1 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  30 min auf 70° erwärmt. Nach Abdampfen im Vakuum und nach DC (Ether/Petrol 1:10) erhielt man 20 mg 19, farbloses Öl, NMR: s. Tabelle 2.

8,17-Dihydro-8 $\beta$ ,17-epoxy-ent-labda-8(17),13-dien-15-ol-bernsteinsäurehalbester (20). Zähes, farbloses Öl, IR:  $\text{CO}_2\text{R}$  1740;  $\text{CO}_2\text{H}$  3500–2500, 1715  $\text{cm}^{-1}$ . Durch Umsetzung mit Diazomethan erhielt man 21, farbloses Öl, MS:  $\text{M}^+ m/e$  –;  $-\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  288.245 (5%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$  288.245);  $-\text{Me}$  273 (6);  $+\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$  115 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\text{D}} = \frac{589}{-4.1} \frac{578}{-4.3} \frac{546}{-4.9} \frac{436 \text{ nm}}{-8.0} \quad (c = 2.2).$$

10 mg 21 wurden wie oben mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert. Nach DC (Ether/Petrol 1:1) erhielt man 5 mg 22, farbloses Öl (NMR: s. Tabelle 2), das wie oben mit Bernsteinsäureanhydrid umgesetzt wurde. Nach Umsetzung mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  erhielt man nach DC (Ether/Petrol 1:1) 6 mg 21, identisch mit dem aus dem Naturstoff erhaltenen Ester.

100 mg 14 in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  rührte man 12 hr bei RT mit 110 mg *m*-Chlorperbenzoesäure und 2 ml  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung. Man erhielt 55 mg Rohprodukt, das mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  verestert 23 lieferte (NMR: S. Tabelle 2).

50 mg des rohen Epoxids reduzierte man wie oben mit  $\text{LiAlH}_4$ . Nach Aufarbeitung erhielt man 45 mg 22, das nach Umsetzung mit Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin (s. oben) 20 lieferte (Ausb. 80%). Das erhaltene Produkt enthielt ca 10% des epimeren Epoxids, das nicht abtrennbar war. Das NMR-Spektrum der Hauptverbindung ist identisch mit dem des Naturstoffs.

Relhansiasäure (24). Zähes farbloses Öl. Zur Reinigung wurde in den Methylester übergeführt ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ). Man erhielt nach DC (Ether/Petrol 1:2) in 85 proz. Ausb. 25, farbloses Öl, IR:  $\text{CO}_2\text{R}$  1725;  $\text{C}=\text{C}$   $\text{C}=\text{O}$  1680, 1620  $\text{cm}^{-1}$ . CD (Ether)  $\epsilon_{235} = +4.48$ .

$$[\alpha]_{24}^{\text{D}} = \frac{589}{+53} \frac{578}{+56} \frac{546}{+64} \frac{436 \text{ nm}}{+117} \quad (c = 2.6).$$

MS:  $\text{M}^+ m/e$  332.235 (21%) (ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3$  332.235);  $-\text{MeOH}$  300 (20); 300  $-\text{CO}$  272 (31);  $+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CHCO}_2\text{Me}$  205 (100). 200 mg 25 in 2 ml MeOH versetzte man mit 20 mg  $\text{NaBH}_4$ . Nach 5 min zersetzte man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach DC (Ether/Petrol 1:1) erhielt man 15 mg 26, farbloses Öl, NMR: s. Tabelle 3.

Anerkennung—Frau Dr. O. Hilliard, Dept., of Botany, University of Natal, danken wir für die Hilfe bei Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

### LITERATUR

1. Merxmüller, H., Leins, P. und Roessler, H. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. und Turner, B. C., eds.). Academic Press, London.
2. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* 16, 1773.
3. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* 16, 1583.
4. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* 16, 487.
5. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1972) *Chem. Ber.* 105, 2534.
6. Bohlmann, F. und Suwita, A. (1978) *Phytochemistry* 17, 1929.
7. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1972) *Chem. Ber.* 105, 2604.
8. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* 16, 1854.

9. Bohlmann, F. und Mitarb, unveröffentlicht.
10. Bohlmann, F. und Kleine, K. M. (1966) *Chem. Ber.* **99**, 885;  
Hausen, B. M. und Schulz, K. H. (1977) *Planta Med.* **32**, 287.
11. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) in  
*Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
12. Ohloff, G. (1958) *Liebigs Annalen* **617**, 134; Bevan, C. W. L.,  
Ekong, D. E. V. und Okogun, J. I. (1968) *J. Chem. Soc.* 1067.
13. Höfle, G. und Steglich, W. (1972) *Synthesis* 618.