

EXPERIMENTAL

The leaves of *Wedelia scaberrima* Benth. (3 kg) were collected in Fortaleza, Ceará State, Brasil (May, 1977). The dry powdered plant material was exhaustively extracted with hexane to yield a green tar (165 g). Chromatography of the crude extract (50 g) on Si gel (1.5 kg) gave fraction A eluted with CHCl_3 -EtOAc (8:2) and fraction B eluted with CHCl_3 -EtOAc (7:3), which partly crystallized. Fraction A furnished kaur-16-en-19-oic acid 1 [4].

15 α -Tiglinoyloxy-kaur-16-en-19-oic acid 2. Fraction B (15 g) still contaminated with 1 and was therefore rechromatographed on Si gel (650 g). The fraction that eluted with hexane- CHCl_3 (6:4) was recrystallized in hexane-EtOAc (0.5 g) mp 173–175°, $\alpha_D^{23} - 73^\circ$ (c 1.0; EtOH). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 212 nm ($\epsilon = 32000$); $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 3333–2500, 1701 (COOH); 1701, 1658, 1258, 1139, 725 (tiglate) 910(=CH₂) cm⁻¹. ¹H NMR: δ 6.84 (m, H-3'), 5.33 (s br, H-15 β), 5.08 and 5.12 (s, H-17 and H-17'), 2.80 (m, H-13), 1.83 (s, C-4', C-5' methyls), 1.23 (s, C-18 methyl), 0.97 (s, C-20 methyl). MS showed peaks at *m/e* 400 (7%); -C₄H₇COOH 300 (32%) -CH₃ 285 (25%); -C₄H₇CO⁺ 83 (100%); -C₃H₈⁺ 44 (59%). (MW calc. for C₂₅H₃₆O₄: C, 74.96; H, 9.06. Found: C, 75.16; H, 9.37%).

15 α -Hydroxy-kaur-16-en-19-oic acid 3. 2 was hydrolysed at 90°, for 1 hr, in EtOH-KOH (5%). Work up in the usual way gave the alcohol derivative mp 232–234° [2].

Methyl 15 α -tiglinoyloxy-kaur-16-en-19-oate 4. 2 was methylated with CH₂N₂ in Et₂O, at room temp, for 15 min, yielded the ester 4. The methyl ester, on recrystallization from petrol, melted at 111–113° [1].

Acknowledgements—We are indebted to Dr. G. Luckas and Dr. Paul M. Baker for the ¹³C NMR and MS spectra. This work was supported by CNPq, FINEP, CAPES and CEPG.

REFERENCES

1. Bohlmann, F. and Le Van, N. (1977) *Phytochemistry* 16, 579.
2. Vichniewski, W., Leitão F., H. F., Murari, R. and Herz, W. (1977) *Phytochemistry* 16, 2028
3. Pakrashi, S. C., Ghosh-Dastidar, P. P. and Ali, E. (1971) *J. Indian Chem. Soc.* 51, 409.
4. Henrick, C. A. and Jefferies, P. R. (1964) *Aust. J. Chem.* 17, 915.

EIN UNGEWÖHNLICHES TETRAHYDROFURAN-DERIVAT AUS *HELICHRYSUM AUREO-NITENS*

FERDINAND BOHLMANN und JÜRGEN ZIESCHE

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

(Eingegangen am 20 September 1978)

Key Word Index—*Helichrysum aureo-nitens*; Compositae; new furan derivative; unusual carbon skeleton.

Die Wurzeln von *Helichrysum aureo-nitens* Sch. Bip. enthalten neben Squalen einen optisch aktiven Alkohol, den wir Aureonitol nennen möchten, mit der Summenformel C₁₃H₁₈O₂, und der mit Acetanhydrid ein Acetat liefert. Alle Daten sind nur vereinbar mit der Konstitution 1. Das ¹H-NMR-Spektrum des Acetats 2 (s. Tabelle 1) ist erst in einem Gemisch von Benzol-Chloroform erster Ordnung interpretierbar. Modell-Betrachtungen zeigen, daß die beobachteten Kopplungen nur mit einer *cis*-Stellung der Wasserstoffe an C-6 bis C-8 vereinbar sind. Die Kopplungen sind im Spektrum von 1 etwas verändert, was auf eine geringfügige Änderung der Konformation beim Übergang in das Acetat zurückzuführen sein dürfte. Die absolute Konfiguration ist unbekannt. Auch die oberirdischen Teile enthalten 1 sowie die Kohlenwasserstoffe 3–5, Caryophyllenepoxid (6) und kleine Mengen nicht identifizierter Triterpene.

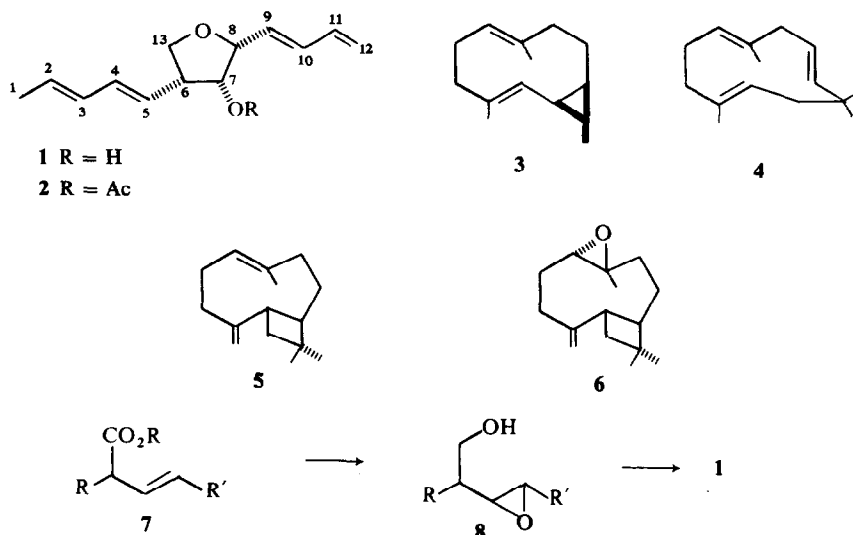
Das Kohlenstoffgerüst von 1 ist ungewöhnlich. Es könnte sich um eine Verbindung handeln, bei der auf dem Wege der Fettsäurebiogenese das Kohlenstoffatom einer Malonyleinheit erhalten geblieben ist (8), und daß dann reduziert worden ist. Epoxidierung der nachbarständigen Doppelbindung (9) könnte nach Ringöffnung des Epoxids zum Tetrahydrofuran-derivat führen. Als Alternative wäre der Einbau einer Propionat-Einheit denkbar.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Signale von 1 und 2 (270 MHz, TMS als innerer Standard)

	1 (CDCl ₃)	2 (CDCl ₃)	2 C ₆ D ₆ /CDCl ₃ 2:1
1-H	<i>d</i> (br) 1.75	<i>d</i> (br) 1.75	<i>d</i> (br) 1.60
2-H	<i>dq</i> 5.68	<i>dq</i> 5.66	<i>dq</i> 5.52
3-H	<i>ddq</i> 6.04	<i>ddq</i> 6.01	<i>ddq</i> 5.92
4-H	<i>dd</i> (br) 6.12	<i>dd</i> (br) 6.12	<i>dd</i> (br) 6.04
5-H	<i>dd</i> 5.43	<i>dd</i> 5.47	<i>dd</i> 5.38
6 β -H	<i>dddd</i> 2.85	<i>dddd</i> 2.94	<i>dddd</i> 2.81
7 β -H	<i>dd</i> (br) 3.76	<i>dd</i> 4.88	<i>dd</i> 4.91
8 β -H	<i>dd</i> (br) 4.14	<i>dd</i> (br) 4.34	<i>dd</i> (br) 4.35
9-H	<i>m</i> 5.74*	<i>m</i> 5.75*	<i>dd</i> 5.77
10-H	<i>m</i> 6.38*	<i>m</i> 6.30*	<i>ddd</i> 6.37
11-H	<i>m</i> 6.32*	<i>m</i> 6.25*	<i>ddd</i> 6.27
12 α -H	<i>d</i> (br) 5.25*	<i>d</i> (br) 5.24*	<i>dd</i> (br) 5.13
12 ϵ -H	<i>d</i> (br) 5.13*	<i>d</i> (br) 5.13*	<i>dd</i> (br) 4.99
13-H	<i>dd</i> 4.11	<i>dd</i> 4.08	<i>dd</i> 3.94
13'-H	<i>dd</i> 3.72	<i>dd</i> 3.80	<i>dd</i> 3.69
OAc	—	<i>s</i> 2.08	<i>s</i> 1.75
OH	<i>s</i> (br) 1.56	—	—

J(Hz): 1,2 = 7; 1,3 = 1.5; 2,3 = 15; 3,4 = 10.5; 4,5 = 15; 5,6 = 8; 6,7 = 4; 6,13 = 6.5; 6,13' = 6.0; 7,8 = 4; 8,9 = 5.5; 8,10 = 1.3; 9,10 = 14.5; 10,11 = 11; 11,12 α = 17; 11,12 ϵ = 10; 12 α , 12 ϵ = 1.8; 13,13' = 9; bei 1: 5,6 = 6,7 = 6, 13 = 6,13' = 13,13' = 8; 7,8 = 8,9 = 7.

* Nicht 1. Ordnung.



EXPERIMENTELLES

Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile (im Februar 1977 in Natal am Cathedral Peak gesammelt, Herbar Nr. 77/10) extrahierte man mit Ether-Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte durch SC(Si gel, Akt. S.t II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel, GF 254). 29 g Wurzeln ergaben 10 mg Squalen und 2 mg 1 (Ether-Petrol 1:3), während 270 g oberirdische Teile 2 mg 3, 6 mg 4, 10 mg 5, 15 mg 6 und 20 mg eines Triterpengemisches lieferten.

Aureonitol (1). Farbloses Öl, IR: OH 3620; C=C 1610, 1005; —CH=CH₂ 3100, 990, 910 cm⁻¹. UV(Et₂O) λ_{max} 235 nm. MS: M⁺ m/e 206.131 (9%) (ber. für C₁₃H₁₈O₂ 206.131); —H₂O 188 (2); Me[CH=CH]₃H⁺ 94(100); MeCH=CH CH=CH⁺ 67(45), H₂C=CH CH=CH⁺ 53(34).

15 mg 1 in 1 ml CHCl₃ erwärmte man 30 min mit 0.1 ml Ac₂O und 20 mg 4-Pyrrolidinopyridin [1] zum Sieden. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man nach DC (Ether-Petrol 1:10), 15 mg 2, farbloses Öl, MS: M⁺ m/e 248.141 (8%) (ber. für C₁₅H₂₀O₃ 248.141); —AcOH 188(75); Me(CH=CH)₃H⁺ 94(100).

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

LITERATUR

1. Höfle, G. und Steglich, W. (1972) *Synthesis* 619.