

$^{13}\text{C}$  NMR spectra were measured at 22.63 MHz in the Fourier transform mode. Chemical shifts were all measured in  $\text{C}_6\text{D}_6$  soln and are expressed in  $\delta$  values relative to internal TMS. IR and  $^1\text{H}$  NMR spectra were identical with published data [1, 2].

**Acknowledgement**—I thank Mr. Formacek, Bruker Physik AG, Rheinstetten, Germany, for performing the  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy.

## REFERENCES

1. Yoshihara, K., Ohta, Y., Sakai, T. and Hirose, Y. (1969) *Tetrahedron Letters* 2263.
2. Maarse, H. (1971) Ph.D. Thesis, Groningen.
3. Yoshihara, K. and Hirose, Y. (1973) *Phytochemistry* **12**, 468.
4. Kubeczka, K.-H. (1973) *Chromatographia* **6**, 106.
5. Kubeczka, K.-H. and Schwanbeck, J. (1977) *Planta Med.* **32A**, 39.

*Phytochemistry*, 1979, Vol. 18, pp. 1067–1068. © Pergamon Press Ltd. Printed in England.

0031-9422/79/0601-1067 \$02.00/0

## EINE NEUE DITERPENSÄURE AUS *CENTIPEDA ORBICULARIS*\*

FERDINAND BOHLMANN und PRADIP K. MAHANTA

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

(Eingegangen am 14 November 1978)

**Key Word Index**—*Centipeda orbicularis*; Compositae; new diterpene acid; new flavones.

Die Stellung der Gattung *Centipeda* ist botanisch problematisch. Sie wird üblicherweise in die Tribus Anthemideae in der Nähe von *Cotula* eingeordnet. Pollenmorphologische Untersuchungen deuten jedoch eher eine Stellung in der Nähe der Tribus Astereae an [1]. Die bisherigen Ergebnisse über Inhaltsstoffe aus dieser Gattung erlauben keine Entscheidung. Aus einer Art sind lediglich weitverbreitete Triterpene isoliert worden [2], und aus einer anderen Chrysanthemylacetat [3], sowie ein nicht identifiziertes Derivat des weitverbreiteten Pentainens [4]. Wir haben jetzt *Centipeda orbicularis* Lour., die in Assam heimisch ist, näher untersucht.

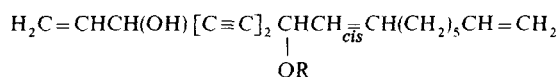
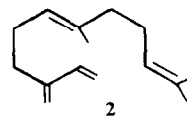
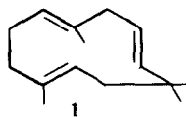
Die oberirdischen Teile enthalten die bekannten Verbindungen 1–6, sowie als Hauptinhaltsstoff eine Diterpensäure, der aufgrund der spektroskopischen Daten die Konstitution **7** zukommen muß (s. Tabelle 1). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten zeigen klar, daß ein  $\beta$ -substituiertes Furan vorliegt. Alle übrigen Signale zeigen, daß eine normale Farnesolkette vorliegen muß, bei der eine Methylgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert ist. Die Stellung ergibt sich aus Doppelresonanz-Experimenten. Durch Einstrahlung auf 13-H läßt sich das dem 12-H zuzuordnende dt ermitteln. Dieses koppelt jedoch nicht mit dem zur Estergruppe  $\beta$ -ständigen olefinischen Proton. Somit muß die Carboxylgruppe an C-6 stehen, da eine derartige Gruppe an C-2 zweifellos zu einer Tieffeldverschiebung der nachbarständigen Methylgruppe führen müsste. **7** möchten wir Centipedasäure nennen. Die polaren Anteile enthalten schließlich noch zwei schwer trennbare Flavone, denn die Strukturen **9** und **10** zukommen dürften. Dafür sprechen die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten zusammen mit denen der Acetate **11** und **12** (s. Tabelle 2). Auch die Wurzeln enthalten 1–7.

Überblickt man die hier isolierten Inhaltsstoffe, so

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **7** und **8** ( $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard)

	7	8	$^{13}\text{C}$			
1-H	<i>s</i> (br) 1.60	<i>s</i> (br) 1.59	C-1	<i>q</i> 25.7	C-11	<i>d</i> 124.6
3-H	<i>tq</i> 5.10	<i>tq</i> 5.09	C-2	<i>s</i> 131.8	C-12	<i>t</i> 25.1
4-H	<i>dt</i> (br) 2.14	<i>dt</i> (br) 2.04	C-3	<i>d</i> 123.7	C-13	<i>t</i> 28.6
5-H	<i>m</i> 2.28	<i>t</i> (br) 2.25	C-4	<i>t</i> 28.1	C-14	<i>s</i> 125.0
7-H	<i>t</i> (br) 6.00	<i>t</i> (br) 5.84	C-5	<i>t</i> 34.8	C-15	<i>d</i> 111.1
8-H	<i>dt</i> (br) 2.64	<i>dt</i> (br) 2.53	C-6	<i>s</i> 132.0	C-16	<i>d</i> 142.6
9-H	<i>t</i> (br) 2.14	<i>t</i> (br) 2.04	C-7	<i>d</i> 141.8	C-17	<i>d</i> 138.9
11-H	<i>tq</i> 5.20	<i>tq</i> 5.19	C-8	<i>t</i> 28.0	C-18	<i>q</i> 15.9
12-H	<i>m</i> 2.28	<i>dt</i> (br) 2.25	C-9	<i>t</i> 39.3	C-19	<i>s</i> 168.4
13-H	<i>t</i> (br) 2.46	<i>t</i> (br) 2.46	C-10	<i>s</i> 135.1	C-20	<i>q</i> 17.7
15-H	<i>s</i> (br) 6.27	<i>s</i> (br) 6.27	OMe	<i>q</i> 51.0		
16-H	<i>dd</i> 7.33	<i>dd</i> 7.35				
17-H	<i>dt</i> 7.20	<i>dt</i> 7.20				
18-H	<i>s</i> (br) 1.60	<i>s</i> (br) 1.59				
20-H	<i>s</i> (br) 1.69	<i>s</i> (br) 1.69				
OMe		<i>s</i> 3.74				

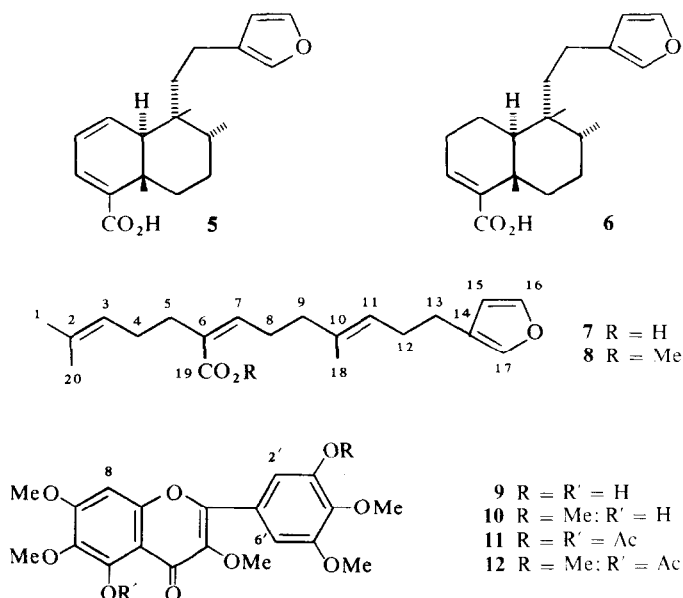
$J(\text{Hz})$ : 1,3 = 3,20 = 1; 3,4 = 4,5 = 7,8 = 7; 8,9 = 7,5; 11,12 = 6,5; 12,13 = 7; 13,17 = 1; 15,16 = 16,17 = 1.5.



**3** R = Ac

**4** R = H

\* 201. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 200. Mitt. Bohlmann, F. und Knoll, K. H. (1979) *Liebigs Ann. Chemie* (im Druck).

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 9, 10, 12 und 13 (CDCl<sub>3</sub>)

	9	10	12	13
8-H	s 6.43		s 6.67	
2'-H	d 7.42		d 7.72	
6'-H	d 7.48		d 7.56	
OMe	s 4.01 s 3.95 s 3.95 s 3.92 s 3.90		s 3.98 s 3.98 s 3.96 s 3.94 s 3.84	
OAc	—	s 3.95	s 2.48 s 2.38	s 3.98
OH	s 12.41 s(br) 4.95	—	—	—

J(Hz): 2', 3' = 2.

zeigen sich verwandtschaftliche Beziehungen zu Vertretern der Tribus Astereae. 3 und 4 haben wir 5 aus *Nidorella*-Arten isoliert [4], während 6 u.a. bei *Solidago*-Arten vorkommt [5], bei der Clerodan-Derivate sehr verbreitet sind. Man findet jedoch Verbindungen vom Typ 3 auch bei *Cotula*-Arten [6] und in anderen Gattungen der Tribus Anthemideae. Da jedoch auch die Stellung der Gattung *Cotula* umstritten ist, sprechen die jetzt vorliegenden Ergebnisse für eine Stellung der Gattung *Centipeda* evt. zusammen mit *Cotula* zwischen den Tribus Anthemideae und Astereae.

## EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl<sub>4</sub>, bzw. CHCl<sub>3</sub>; <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether/Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch DC (Si gel, GF 254). 250 g oberirdische Teile ergaben 50 mg 1, 50 mg 2, 10 mg 3, 20 mg 4, 40 mg 5, 40 mg 6, 130 mg 7 (Ether/Petrol 1:1)

und 10 mg 9 und 10 (4:1) (Ether), während 50 g Wurzeln 5 mg 2, 5 mg 3, 5 mg 4, 15 mg 5 und 6 (ca 1:1) und 20 mg 7 lieferten.

**Centipedasäure (7).** Farbloses Öl, IR: C=CCO<sub>2</sub>H 3600–2600; 1680, 1640; Furan 880 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 316 (31%) –Me 301(49); –C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 247(82); pyrylium<sup>+</sup> 81(100); C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 69 (92). 20 mg 7 wurden in Ether mit Diazomethan verestert. Nach DC (Ether/Petrol 1:20) erhielt man 20 mg 8, farbloses Öl, IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1725, 1640; Furan 880 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 330.220 (6%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> 330.220); –Me 315(4); –C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 261(23); pyrylium<sup>+</sup> 81(100); C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 69(80).

**5,3'-Dihydroxy-3,6,7,3',4',5'-pentamethoxyflavon(9).** Gelbgefärbte Kristalle aus Ether, Schmp. 180°. MS: M<sup>+</sup> m/e 418 (55%) (C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>); –Me 403(100). 5 mg 9 wurden wie unten acetyliert. Nach DC (Ether/Petrol 1:1) erhielt man 4 mg 11, gelbliches Öl, IR: Ph OAc 1775; C=O 1645 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 488.142 (12%) (ber. für C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub>); –Keten 446(62); 446 –Me 431(52); MeCO<sup>+</sup> 43(100).

**5-Hydroxy-3,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavon(10).** Nicht frei von 9 erhaltenes gelbgefärbtes Öl, M<sup>+</sup> m/e 404 (62%) (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>); –Me 389(100). Nach 1 hr Erhitzen in 0.5 ml Ac<sub>2</sub>O unter Zusatz von 10 mg 4-Pyrrolidinopyridin zum Sieden erhielt man 12, gelbliches Öl, IR: Ph OAc 1775; C=O 1645 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 460.137 (ber. für C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub> 460.137).

**Anerkennung**—Mr. O. Rava, Regional Research Lab. Jorhat, danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung.

## LITERATUR

- Skvarla, J., Turner, B. L., Patel, V. C. und Tomb, A. S. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. und Turner, B. L., eds.). Academic Press, London.
- Sen, A. B. und Shukla, Y. N. (1970) *J. Indian Chem. Soc.* **47**, 96.
- Pinhey, J. T. und Southwell, I. A. (1971) *Aust. J. Chem.* **24**, 1311.
- Bohlmann, F. und Fritz, U. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1769.
- Henderson, M. S., Murray, R. D. H., McCrindle, R. und McMaster, D. (1973) *Can. J. Chem.* **51**, 1332.
- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.