

¹³C NMR spectra were measured at 22.63 MHz in the Fourier transform mode. Chemical shifts were all measured in C₆D₆ soln and are expressed in δ values relative to internal TMS. IR and ¹H NMR spectra were identical with published data [1, 2].

Acknowledgement—I thank Mr. Formacek, Bruker Physik AG, Rheinstetten, Germany, for performing the ¹³C NMR spectroscopy.

REFERENCES

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

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.

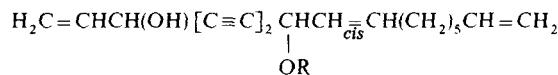
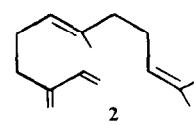
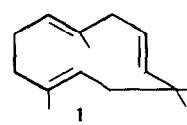
Die oberirdischen Teile enthalten die bekannten Verbindungen 1–6, sowie als Hauptinhaltsstoff eine Diterpensäure, der aufgrund der spektroskopischen Daten die Konstitution 7 zukommen muß (s. Tabelle 1). Die ¹H-NMR-Daten zeigen klar, daß ein β -substituiertes Furan vorliegt. Alle übrigen Signale zeigen, 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 β -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 ¹H-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. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von 7 und 8 (CDCl₃, TMS als innerer Standard)

	7	8	¹³ C
1-H	s(br) 1.60	s(br) 1.59	C-1 q 25.7
3-H	tqq 5.10	tqq 5.09	C-2 s 131.8
4-H	dt(br) 2.14	dt(br) 2.04	C-3 d 123.7
5-H	m 2.28	t(br) 2.25	C-4 t 28.1
7-H	t(br) 6.00	t(br) 5.84	C-5 t 34.8
8-H	dt(br) 2.64	dt(br) 2.53	C-6 s 132.0
9-H	t(br) 2.14	t(br) 2.04	C-7 d 141.8
11-H	tq 5.20	tq 5.19	C-8 t 28.0
12-H	m 2.28	dt(br) 2.25	C-9 t 39.3
13-H	t(br) 2.46	t(br) 2.46	C-10 s 135.1
15-H	s(br) 6.27	s(br) 6.27	OMe q 51.0
16-H	dd 7.33	dd 7.35	
17-H	dt 7.20	dt 7.20	
18-H	s(br) 1.60	s(br) 1.59	
20-H	s(br) 1.69	s(br) 1.69	
			s 3.74

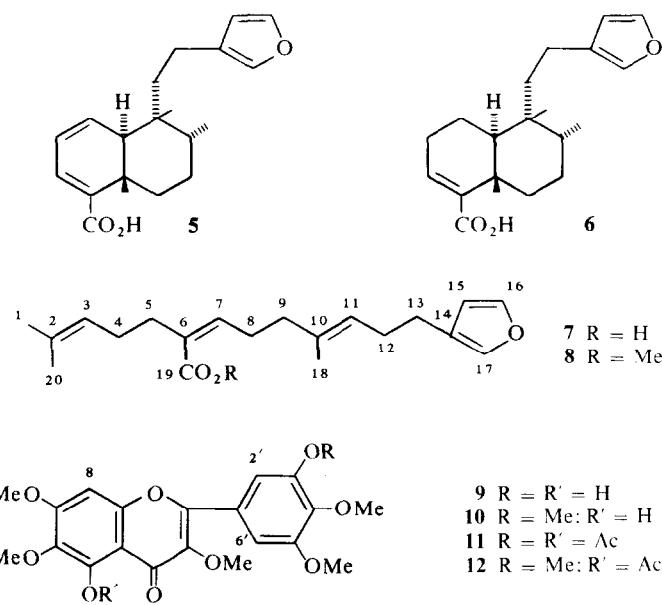
J(Hz): 1,3 = 3,20 = 1; 3,4 = 4,5 = 7,8 = 7; 8,9 = 7.5; 11,12 = 6.5; 12,13 = 7; 13,17 = 1; 15,16 = 16,17 = 1.5.



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. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **9**, **10**, **12** und **13** (CDCl_3)

	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 3.98	
	s 3.95		s 3.98	
	s 3.95		s 3.96	
	s 3.92		s 3.94	
	s 3.90		s 3.84	
OAc	—	s 3.95	—	s 3.98
	—	—	s 2.48	—
			s 2.38	—
OH	s 12.41	—	—	
	s(br) 4.95	—	—	

$J(\text{Hz})$: 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* evtl. zusammen mit *Cotula* zwischen den Tribus Anthemideae und Astereae.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 , bzw. CHCl_3 ; $^1\text{H-NMR}$: 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 **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: $\text{C}=\text{CCO}_2\text{H}$ 3600–2600; 1680, 1640; Furan 880 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 316 (31 %) – 'Me 301(49); $-\text{C}_5\text{H}_9$ 247(82); pyrylium $^+$ 81(100); C_5H_9^+ 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: $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1725, 1640; Furan 880 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 330.220 (6 %) (ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3$ 330.220); – 'Me 315(4); $-\text{C}_5\text{H}_9$ 261(23); pyrylium $^+$ 81(100); C_5H_9^+ 69(80).

5,3'-Dihydroxy-3,6,7,4',5'-pentamethoxyflavon (**9**). Gelbgefärbte Kristalle aus Ether, Schmp. 180°. MS: M^+ m/e 418 (55 %) ($\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_9$); – '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^{-1} . MS: M^+ m/e 488.142 (12 %) (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$): – Keten 446(62); 446 – 'Me 431(52); MeCO $^+$ 43(100).

5-Hydroxy-3,6,7,3',4',5'-hexamethoxyflavon (**10**). Nicht frei von **9** erhaltenes gelbgefärbtes Öl, M^+ m/e 404 (62 %) ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_9$); – 'Me 389(100). Nach 1 hr Erhitzen in 0.5 ml Ac_2O unter Zusatz von 10 mg 4-Pyrrolidinopyridin zum Sieden erhielt man **12**, gelbliches Öl, IR: PhOAc 1775; C=O 1645 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 460.137 (ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ 460.137).

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

LITERATUR

1. 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.
2. Sen, A. B. und Shukla, Y. N. (1970) *J. Indian Chem. Soc.* **47**, 96.
3. Pinhey, J. T. und Southwell, I. A. (1971) *Aust. J. Chem.* **24**, 1311.
4. Bohlmann, F. und Fritz, U. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1769.
5. Henderson, M. S., Murray, R. D. H., McCrindle, R. und McMaster, D. (1973) *Can. J. Chem.* 1332.
6. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.