

NEUE SESQUITERPENE, TRITERPENE, FLAVANONE UND ANDERE AROMATISCHE VERBINDUNGEN AUS *FLOURENSIA HETEROLEPIS**[†]

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 9 November 1978)

Key Word Index—*Florensia heterolepis*; Heliantheae; Compositae; new sesquiterpene acids; new sesquiterpene diol; new lupane derivatives; new flavanones; new cinnamic acid derivatives; new *p*-hydroxyacetophenone derivative.

Abstract—The investigation of a further *Florensia* species afforded in addition to already known compounds 12 new sesquiterpene acids isolated as their methyl esters, a new eudesmane diol, four lupane derivatives and two flavanones, two cinnamic acid derivatives, also isolated as methyl esters and a ketone. The structures are elucidated mainly by spectroscopic methods and by some chemical transformations. Several of the compounds isolated are more or less similar to those isolated from other *Florensia* species; the considerable amounts of eudesmanes, however, are unusual. The overall picture of the genus is still relatively uniform. Close relationships to *Helianthella* are obvious, while to *Helianthus*, placed in the same subtribe, no clear relations are visible.

EINLEITUNG

Aus der Gattung *Florensia*, Tribus Heliantheae, Subtribus Helianthinae [1] (Compositae), sind bereits fünf Arten näher untersucht worden. Neben Flavonen [2–4] und *p*-Hydroxyacetophenon-Derivaten [5] sind bisher nur drei Sesquiterpene isoliert worden, zwei Eudesmane [6] und ein Eremophilin-Derivat [7]. Weiterhin ist die Isolierung eines Lupenon-Derivats beschrieben [6], sowie die einiger Acetylverbindungen [5]. Wir haben jetzt einen weiteren Vertreter, *F. heterolepis* Blake, der in Bolivien heimisch ist, näher untersucht. Neben 19 bereits bekannten Verbindungen werden 22 neue Substanzen isoliert und in ihrer Struktur geklärt. Neben zwei neuen Flavanonen und drei Triterpenen sind vor allem 13 neue Eudesman-Derivate erwähnenswert. Bis auf eine Verbindung handelt es sich dabei stets um Säuren, die in enger Beziehung zur Costussäure stehen.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die Wurzeln von *F. heterolepis* enthalten die Polyine 1–3, Germacren D (4), die Toxol-Derivate 10–14, die Chromene 6–9, und das bereits bekannte Lupeolcpxoxid 27 [6]. Daneben isoliert man vier weitere Triterpene, die Ketone 26, 28 und 30 sowie das Diol 31, deren Strukturen aus den spektroskopischen Daten zu entnehmen sind (s. Tabelle 1). 26 erhält man durch Persäureoxydation aus Lupenon, so daß damit die Struktur gesichert ist. Da 26 durch Säurebehandlung in 30 übergeführt wird, ist auch die Konstitution dieses Ketons gesichert. Da die ¹H-NMR-Daten von 31 weitgehend denen von 30 entsprechen, gibt es auch hier keine Zweifel an der Konstitution. Die 3β-Stellung der OH-Gruppe erkennt man an dem entsprechenden Doppeldublett, das dem

bei 27 entspricht (s. Tabelle 1). Während das ¹H-NMR-Spektrum von 28 ebenfalls weitgehend dem von 26 entspricht, ist die Frage nach der Stellung der zusätzlichen OH-Gruppe erst nach genauer Analyse der NMR-Signale des Carbinols und des durch Acetylierung dargestellten Acetats 29 zu klären.

Doppelresonanz-Experimente zeigen, daß das Proton, das an dem Hydroxyl-C-Atom steht, mit einem Proton koppelt, das seinerseits neben einer geminalen nur eine vicinale Kopplung zeigt. Daraus folgt, daß die Gruppierung —CH—CH₂—CHOH— vorliegen muß. Eine

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von 26 und 28–31 (270 MHz, CDCl₃)

	26	28	29	30*	31
2α-H	ddd 2.50	ddd 2.52	ddd 2.51	ddd 2.50	
2β-H	ddd 2.41	ddd 2.41	ddd 2.42	ddd 2.40	
3α-H	—	—	—	—	dd 3.20
19-H	—	—	—	ddd 2.30	ddd 2.29
21-H	—	ddd 2.13	ddd 2.22	—	—
22β-H	—	dd 3.67	dd 4.67	—	—
29-H	d 2.66	d 2.66	d 2.66	s(br) 4.95	s(br) 4.94
29'-H	d(br) 2.61	d(br) 2.61	d(br) 2.61	(br) 4.91	s(br) 4.91
30-H	s 1.25	s 1.25	s 1.27	s(br) 4.13	s(br) 4.13
Me	s 1.08	s 1.08	s 1.09	s 1.08	s 1.04
	s 1.07	s 1.08	s 1.08	s 1.08	s 0.97
	s 1.04	s 1.04	s 1.04	s 1.03	s 0.95
	s 0.96	s 0.95	s 0.96	s 0.96	s 0.83
	s 0.95	s 0.94	s 0.95	s 0.93	s 0.78
	s 0.75	s 0.78	s 0.82	s 0.80	s 0.76
OAc	—	—	s 2.05	—	—

J(Hz): 1α,2α = 9.5; 1α,2β = 7; 1β,2α = 4; 1β,2β = 7; 2α,2β = 17; 18,19 = 10; 19,23 = 10; 19,23' = 5; 23,24 = 8.5; 23,23' = 15; 23',24 = 9; 29,29' = 5.

* Mit MnO₂: 30-H s 9.42; 29-H s 6.29; 29'-H s 5.92; 19-H ddd(br) 2.76.

* 198. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 197. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1063.

derartige Anordnung ist jedoch nur möglich, wenn die OH-Gruppe an C-7 oder C-22 steht. Da jedoch der entsprechende Sechsring zweifellos in einer normalen Sesselkonformation vorliegt, sind die beobachteten Kopplungen nicht mit einem Proton an C-7 vereinbar, während, wie Modell-Betrachtungen zeigen, für das 22β -H derartige Kopplungen zu erwarten sind. Da bei **28** im Vergleich zum Spektrum von **26** keine der quartären Methylgruppen zu tiefen Feldern verschoben wird, muß die OH-Gruppe α -ständig angeordnet werden. Somit ist die Struktur **28** weitgehend gesichert. Außerdem isoliert man den bisher noch nicht bekannten Angelicasäureester **16** des ebenfalls isolierten *p*-Hydroxyacetophenon-Derivats **15**. Die Struktur folgt eindeutig aus dem ^1H -NMR-Spektrum.

Die oberirdischen Teile enthalten ebenfalls **4**, **7**, **10–12**, **15** und **16**, sowie **5**, **17**, **18** und **59**. Außerdem isoliert man den bisher nicht beschriebenen Methylether von **18**, dessen Konstitution wie die des Flavanons **20** klar aus den spektroskopischen Daten zu entnehmen ist (s. Tabelle 2). Bei **20** haben wir zusätzlich die Daten des durch partielle Acetylierung darstellbaren Diacetats **21** mit herangezogen. Daraus folgt, daß die freien OH-Gruppen an C-3 und -4 stehen, und das die 5-OH-Gruppe, die bedingt durch die H-Brücke schwerer acetyliert wird, frei vorliegt. Daher kann die Methoxygruppe nur an C-7 stehen. Da die Verbindung linksdrehend ist, dürfte die angegebene Konfiguration an C-2 vorliegen [8].

Alle übrigen Verbindungen sind sehr polar. Die Rohspektren zeigen, daß es sich bis auf ein Diol um Säuren handelt, die zur Trennung mit Diazomethan in die Methylester übergeführt wurden. Bei dem Hauptinhaltsstoff handelt es sich um das Diol **56**. Es liefert mit Acetanhydrid das Monoacetat **57** und mit Perjodsäure das Keton **58**. Eine eingehende Analyse der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten zeigt, daß nur die angegebene Konstitution mit den beobachteten Signalen vereinbar sind. Insbesondere aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **58**

Tabelle 2. ^1H -NMR-Daten von **19–21** (270 MHz, CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

	19	20	21
2-H	<i>dd</i> 5.49	<i>dd</i> 5.27	<i>dd</i> 5.41
3 α -H	<i>dd</i> 3.06	<i>dd</i> 3.01	<i>dd</i> 3.02
3 β -H	<i>dd</i> 2.85	<i>dd</i> 2.78	<i>dd</i> 2.87
5-H	<i>d</i> 7.89	—	—
6-H	<i>dd</i> 6.62	<i>s</i> 6.08	<i>s</i> 6.11
8-H	<i>d</i> 6.52	—	—
2'-H		<i>d</i> 6.97	<i>s(br)</i> 7.53
3'-H		—	—
4'-H	<i>m</i> 7.45	—	—
5'-H		<i>d</i> 6.88	<i>d</i> 7.26
6'-H		<i>dd</i> 6.83	<i>dd</i> 7.35
1''-H	—	<i>d(br)</i> 3.21	<i>d(br)</i> 3.24
2''-H	—	<i>t(br)</i> 5.13	<i>t(br)</i> 5.13
4''-H	—	<i>s(br)</i> 1.63	<i>s(br)</i> 1.66
5''-H	—	<i>s(br)</i> 1.64	
OMe	<i>s</i> 3.85	<i>s</i> 3.84	<i>s</i> 3.87
OAc	—	—	<i>s</i> 2.32
OH	—	<i>s</i> 12.10	<i>s</i> 12.09

J (Hz): bei **19**: $2,3\alpha = 12.5$; $2,3\beta = 3$; $3\alpha,3\beta = 14$; $5,6 = 9$; $6,8 = 2$; bei **20/21**: $2,3\alpha = 12$; $2,3\beta = 3.3$; $2',6' = 1.5$; $5',6' = 8$; $1'',2'' = 7$.

Tabelle 3. NMR-Daten von **56–58** (270 MHz, CDCl_3)

	56	57	58	+ Eu(fod) ₃
3 α -H	<i>ddd(br)</i> 1.99	<i>ddd(br)</i> 2.00	<i>m</i> 2.03	<i>m</i> 2.03
3 β -H	<i>d(br)</i> 2.30	<i>d(br)</i> 2.31	<i>d(br)</i> 2.32	<i>d(br)</i> 2.32
5 α -H	<i>d(br)</i> 1.77	<i>d(br)</i> 1.82	<i>d(br)</i> 1.83	<i>d(br)</i> 1.85
7 α -H	<i>m</i> 1.6	<i>m</i> 1.6	<i>ddd</i> 2.41	<i>ddd</i> 2.48
12-H	<i>d</i> 3.59	<i>d</i> 4.05	—	—
12'-H	<i>d</i> 3.44	<i>d</i> 4.04	—	—
13-H	<i>s</i> 1.13	<i>s</i> 1.17	<i>s</i> 2.16	<i>s</i> 2.24
14-H	<i>s</i> 0.70	<i>s</i> 0.71	<i>s</i> 0.71	<i>s</i> 0.74
15-H	<i>ddd</i> 4.70	<i>ddd</i> 4.72	<i>ddd</i> 4.72	<i>ddd</i> 4.74
15'-H	<i>ddd</i> 4.40	<i>ddd</i> 4.41	<i>ddd</i> 4.41	<i>ddd</i> 4.47

J (Hz): $2\alpha,3\alpha \sim 3$; $2\beta,3\alpha \sim 10$; $3\alpha,3\beta = 12.5$; $3\alpha,15 = 3\beta,15 = 5\alpha,15 = 1.5$; $5\alpha,6\beta = 12.5$; $12,12' = 11$; bei **58**: $6\alpha,7\alpha = 4$; $6\beta,7\alpha = 12$; $7\alpha,8\alpha = 4$; $7\alpha,8\beta = 12$.

^{13}C (CDCl_3): **56**: C-1–C-15: *t* 41.15, *t* 23.8, *t* 36.9, *s* 150.8, *d* 45.0, *t* 25.3, *d* 49.9, *t* 21.4, *t* 41.9, *s* 36.0, *s* 75.0, *t* 68.4, *q* 20.1, *q* 16.3, *t* 105.5.

ergibt sich die Stellung der *O*-Funktion. Das nach Zusatz von wenig Eu(fod)₃ klar interpretierbare Signal für 7 α -H zeigt die zu erwartenden Kopplungen (s. Tabelle 3). Der Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums von **57** mit dem von Costol zeigt weiterhin, daß die Konfiguration an C-5 und C-10 in beiden Verbindungen offensichtlich die gleiche ist. Ungeklärt ist jedoch die Stereochemie an C-11.

Bei der unpolarsten Verbindung der veresterten Sesquiterpensäuren handelt es sich um den noch nicht beschriebenen 11,13-Dihydrocostussäuremethylester (**33**) (s. Tabelle 4). Im Anschluß daran isoliert man ein komplexes Gemisch sehr schwer trennbarer Diester, die sich nur durch den Esterrest an der β -ständigen 3-OH-Gruppe unterscheiden. Den entsprechenden Alkohol, dem die Konstitution eines 3 β -Hydroxydihydrocostussäuremethylesters (**43**) zukommen muß, isoliert man aus den polarsten Fraktionen. Die 3 β -Stellung der OH-Gruppe folgt eindeutig aus der Lage und den Kopplungen des entsprechenden NMR-Signals [*dd(br)* 4.00 ($J = 11.5, 5$)]. Doppelresonanz-Experimente zeigen, daß dieses Proton mit denen an C-15 koppelt. Die übrigen Signale entsprechen weitgehend denen von Costussäuremethylester (s. Tabelle 4).

Die spektroskopischen Daten der nur teilweise völlig rein isolierbaren Ester **45**, **47**, **49**, **51**, **53** und **55** zeigen, daß es sich um Ester von **43** handelt. Entsprechend beobachtet man im Massenspektrometer nach Abspaltung der unterschiedlichen Esterreste weitgehend identische Fragmentierung. Die ^1H -NMR-Spektren (s. Tabelle 4) sind erwartungsgemäß sehr ähnlich. Die Natur der Esterreste ist sofort eindeutig zu erkennen. Lediglich im Spektrum des Hydrozimtsäureesters **55** beobachtet man etwas deutlichere Unterschiede bei einigen Signallagen. Wahrscheinlich verändert der große Rest die Konformation. Als Naturstoffe liegen also die Säuren **42**, **44**, **46**, **48**, **50**, **52** und **54** vor, wobei die Stereochemie an C-11 offen ist.

Weiterhin isoliert man drei weitere Derivate des Costussäureesters, das 1 α -Hydroxy-Derivat **41**, das entsprechende Angelicat **37**, sowie das Keton **39**. Die α -Stellung der *O*-Funktionen bei **37** und **41** erkennt man an den vicinalen Kopplungen, die beide nur 3 Hz betragen. **41** liefert bei der Oxydation mit Pyridin-chlorochromat das mit dem Naturstoff identische Keton

Tabelle 4. ^1H -NMR-Daten von 33, 35, 37, 39, 41, 43, 47 und 55

	33 (CDCl_3)	35 (CDCl_3)	37 (CDCl_3)	39 (C_6D_6) ⁸	+ Eu(fod) ₃	41 (CDCl_3)	43 (CDCl_3)	47 (CDCl_3)	55 (CDCl_3)
1 α -H 2 α -H 2 β -H	{ m 1.65-1.4 ddd 1.83 ddd 1.94 }	dd 3.44* ddd 1.83 ddd 1.94	{ dd 4.82* m 1.9 }	ddd 2.21 ddd 2.35	ddd 3.28 ddd 3.48	dd 3.47* ddd 1.90 ddd 1.99	{ m 1.65-1.4 dd 3.28 ddd 1.99 }	{ m 1.75-1.4 m 1.9 }	{ m 1.7-1.4 m 1.9 }
3 α -H 3 β -H 5 α -H	ddd(br) 1.99 d(br) 2.29 d(br) 1.78	ddd(br) 2.40 dd 2.12 d(br) 2.32	ddd(br) 2.35 dd 2.20 d(br) 2.43	ddd(br) 2.05 dd 2.15 d(br) 1.93	{ m 2.88 d(br) 2.86 }	dd(br) 2.41 dd 2.13 d(br) 2.43	dd(br) 4.00† — d(br) 1.74	dd 5.21† — d(br) 1.80	dd 5.13† — d(br) 1.79
6 α -H 6 β -H 7 α -H	{ ddd 1.33 m 1.83 }	ddd 1.34 dd 2.51	ddd 1.79 dd 2.51	ddd 2.31 dd 1.98 dd 2.55	{ ddd 3.08 dd 2.55 }	{ ddd 1.33 dd 2.55 }	{ m 1.65-1.4 m 1.73 }	{ m 1.75-1.4 m 1.73 }	{ m 1.7-1.4 }
8 α -H 8 β -H 9 α -H 9 β -H	{ m 1.65-1.4 ddd 1.49 m 1.7 }	m 1.7 ddd 1.45 m 1.75	m 1.75 ddd 1.45 m 1.75	ddd 1.65 ddd 1.29 ddd 1.90 ddd 2.63 ddd 2.77	{ ddd 2.22 ddd 1.45 m 1.73 }	{ m 1.73 m 1.73 }	{ m 1.65-1.4 m 1.73 }	{ m 1.75-1.4 m 1.73 }	{ m 1.7-1.4 }
11-H 13-H 13'-H	dq 2.33‡ d 1.14	dq 2.34‡ d 1.15	s(br) 6.16 s(br) 5.59	d 6.23 dd 5.29	d 6.42 dd 5.61	s(br) 6.16 s(br) 5.58	{ dq 2.35‡ d 1.16 }	{ dq 2.54‡ d 1.17 }	{ dq 2.34‡ d 1.15 }
14-H 15-H 15'-H	s 0.69 ddd 4.69 ddd 4.40	s 0.71 ddd 4.74 ddd 4.44	s 0.86 ddd 4.79 ddd 4.49	d 0.80§ ddd 4.78 ddd 4.58	s 1.58 s(br) 5.02 s(br) 4.81	s 0.76 ddd 4.76 ddd 4.45	s 0.70 s(br) 5.05 s(br) 4.60	s 0.73 s(br) 4.89 s(br) 4.52	s 0.71 s(br) 4.74 s(br) 4.51
OMe	s 3.68	s 3.68	s 3.77	s 3.42	s 3.84	s 3.76	s 3.69	s 3.68	s 3.67

37: OAng: qq 6.11, dq 2.05, dq 1.98; 45: OSen: s(br) 5.78, d 2.19, d 1.92; 47: OAng: qq 6.09, dq 2.02, dq 1.96; 49: OTigl: qq 6.95, dq 1.88, dq 1.82; 51: OiBu: qq 2.41, d 1.21; 53: OiVal: d(br) 2.77, m 2.17, d 0.99; 55: PhCH₂CH₂CO: m 7.27, t 2.71 ($J = 7$), t 3.00; 35: ^{13}C (CDCl_3) (C-1-C-15): d 74.9, t 30.7, t 29.9, s 150.2, d 39.5, t 30.7, d 42.2, t 27.3, t 34.0, d 40.3, s 146.1, s 167.9, t 122.4, q 17.0, t 105.9, q 51.7 (OMe).

J(Hz): 2 α ,2 β = 14.5; 2 α ,3 α = 5.5; 2 α ,3 β = 2.5; 2 β ,3 α = 13; 2 β ,3 β = 7.5; 3 α ,15 = 3 β ,15 = 5 α ,15 = 1; 5 α ,6 β = 6 α ,6 β = 12; 6 α ,7 α = 3; 6 β ,7 α = 12; 7 α ,8 α = 3; 7 α ,8 β = 12; 7 α ,13' = 1; 8 α ,8 β = 12; 8 α ,9 α = 5; 8 α ,9 β = 2.5; 8 β ,9 α = 12; 8 β ,9 β = 4; 9 α ,9 β = 14; 13,13' = 1.

* J1 β ,2 α = 1 β ,2 β = 3; † J2 α ,3 α = 5; 2 β ,3 α = 11.5; ‡ J7,11 = 11.13 = 7; § J5 α ,14 = 0.5 (in CDCl_3 s 1.02).

39, dessen ^1H -NMR-Spektrum in Deuteriobenzol bei 8° besonders klar interpretierbar ist (s. Tabelle 4), so daß die Konfigurationen eindeutig angegeben werden können. Bemerkenswert sind deutliche Unterschiede bei einigen Signallagen bei 39 und 41. So werden z.B. die Signale für 15-H beim Übergang in das Keton deutlich zu tieferen Feldern verschoben. Wahrscheinlich liegt der Ring A mit seinen beiden sp^2 -C-Atomen in einer anderen Konformation vor, bei der die ungünstige 1,3-Wechselwirkung der Methylgruppe an C-10 vermieden wird. Als Naturstoffe liegen also die Säuren 36, 38 und 40 vor.

Schließlich isoliert man noch das 11,13-Dihydroderivat von 41, den Alkohol 35. Erwartungsgemäß ist das ^1H -NMR-Spektrum teilweise dem von 41 sehr ähnlich (s. Tabelle 4). Daß die gleiche Situation wie bei 33 vorliegt, ist ebenfalls durch Vergleich der NMR-Spektren zu erkennen. Als Naturstoff liegt also die Säure 34 vor, wobei wiederum die Konfiguration an C-11 ungeklärt ist.

Neben den Sesquiterpensäuren isoliert man schließlich bei der Trennung der Methylester noch zwei *p*-Hydroxizimtsäure-ester mit einer bzw. zwei Dimethylallylresten (23 und 25). Die Konstitutionen folgen wiederum klar aus den ^1H -NMR-Daten. Die 3-bzw. 3,5-Stellung des Prenylrestes erkennt man eindeutig an der Lage der aromatischen Protonensignale. Als Naturstoffe liegen die Säuren 22 und 24 vor, die u.W. noch nicht isoliert worden sind. 23 haben wir aus einer *Baccharis*-Art isoliert [9]. Alle Daten stimmen überein mit denen des Methylesters.

Überblickt man die isolierten Inhaltsstoffe, so erkennt man, daß die Verbindungen 1-15 als typisch für die Gattung angesehen werden können. Ähnliche Verbindungen isoliert man auch aus der Gattung *Helianthella*,

die in die gleiche Subtribus eingeordnet wird. Die prenylierten Verbindungen vom Typ 20, 22 und 24 sind dagegen bisher nicht beobachtet worden. Auch die Lupan-Derivate sind nicht sehr verbreitet. Aus *F. resinova* ist jedoch ein oxydiertes Lupenon-Derivat isoliert worden [6]. Bei den in hoher Konzentration aufgefundenen Sesquiterpensäuren sowie bei dem Hauptinhaltsstoff, dem Diol 56, handelt es sich um Derivate des Eudesmans. Vielleicht sind diese Sesquiterpene in der Gattung weiter verbreitet, obwohl bisher nur aus einer anderen Art derartige Substanzen isoliert worden sind [6]. Weitere Untersuchungen sind zweifellos notwendig, um zu klären, ob diese Verbindungen für die Gattung charakteristisch sind. Die isolierten Sesquiterpensäuren sind sehr wahrscheinlich Vorstufen für Eudesmanolide. In der Gattung *Flourensia* fehlt offenbar das Enzym-System, das für die Umwandlung derartiger Säuren in Sesquiterpenlactone notwendig ist.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; ^1H -NMR: Bruker WH 270; ^{13}C -NMR: Varian CFT 20; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . Die luftgetrocknet zerkleinerten Pflanzenteile (Herbar Nr. RMK 7585) wurden mit Ether/Petrol 1:2 extrahiert und die erhaltenen Extrakte zunächst durch SC (Si gel, Akt. II) grob und weiter durch mehrfache DC (Si gel GF 254) getrennt. 100 g Wurzeln ergaben 3 mg 1, 3 mg 2, 3 mg 3, 5 mg 4, 2 mg 6, 16 mg 7, 3 mg 8, 5 mg 9, 8 mg 10, 8 mg 11, 65 mg 12, 29 mg 13, 10 mg 14, 20 mg 15, 22 mg 16 (Ether/Petrol 1:3), 22 mg 26 (Ether/Petrol 1:3), 40 mg 27, 110 mg 28 (Ether/Petrol 1:1), 35 mg 30 (Ether/Petrol 1:1) und 30 mg 31 (Ether/Petrol 1:1), während 280 g oberirdische Teile 30 mg 4, 60 mg 5, 130 mg 7, 30 mg 10, 30 mg 11, 30 mg 12,

40 mg **15**, 10 mg **16**, 150 mg **17**, 150 mg **18**, 5 mg **27**, 5 mg **19** (Ether/Petrol 1:3), 25 mg **20** (Ether), 2.3 g **56** (Ether) und 3 mg **59**. Die mit Ether eluierten Säuren wurden in Ether mit Diazomethan verestert und durch mehrfach DC aufgetrennt. Man erhielt 30 mg **23** (Ether/Petrol 1:1), 8 mg **25** (Ether/Petrol 1:1), 600 mg **33** (Ether/Petrol 1:10), 20 mg **37** (Ether/Petrol 1:1), 10 mg **39** (Ether/Petrol 1:1), 100 mg **41** (Ether/Petrol 1:1), 60 mg **43** (Ether/Petrol 1:1), 5 mg **45** (Ether/Petrol 1:1), 100 mg **47** (Ether/Petrol 1:1), 35 mg **49** (Ether/Petrol 1:1), 10 mg **51** (Ether/Petrol 1:1), 100 mg **53** (Ether/Petrol 1:1), 30 mg **55** (Ether/Petrol 1:1).

3,5-Bis-[3,3-dimethylallyl]-4-hydroxyacetophenonangelicat (16). Farbloses Öl, IR: C=C CO₂R 1735, 1650; PhCO 1690, 1620, 1595 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 254.220(4 %) (ber. für C₂₃H₃₀O₃ 254.220); -O=C=C(Me)CH=CH₂ 272(7); 311 - C₄H₈ 255(3); 272 - C₄H₅ 219 (100); C₄H₇CO⁺ 83(40). ¹H-NMR: s 7.70 (2, 6-H), d(br) 3.24 (1-H, J = 7), t(br) 5.24 (2-H, J = 7), s(br) 1.67 (4-H), s(br) 1.74 (5-H). m 6.31, d(br) 2.09 (J = 7), s(br) 2.07 (OAng). s 2.57 (COMe).

7-Methoxyflavanon (19). Farbloses Öl, IR: C=O 1695; Aromat 1620, 1585 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 254.094(90 %) (ber. für C₁₆H₁₄O₃ 254.094); -C₆H₅ 177(71); -CH₂=CH C₆H₅ 150(100); 150 - CO 122(55).

5,3-Dihydroxyisobavachin-7(O)-methylether (20). Farbloses Öl, IR: OH 3600-2600; C=O 1640 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 370.142 (61 %) (ber. für C₂₁H₂₂O₆ 370.142); -'Me 355(28); -CH₂=CH C₆H₃(OH)₂ 234(74); 355 - CO 327 (16); 234 - 'Me 219 (100). 15 mg **20** erwärmt man in 1 ml Ac₂O 30 min auf 70°. Nach Eindampfen i. Vak. erhielt man nach DC (Ether/Petrol 3:1) 15 mg **21**, farbloses Öl, IR: PhOAc 1780; C=O (brückengebunden) 1640; Aromat 1590 cm⁻¹.

$$[\alpha]_{24^\circ}^{\lambda} = \frac{589}{-83.4} \quad \frac{578}{-87.2} \quad \frac{546}{-98.8} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-134.4} \quad (c = 0.5).$$

4-Hydroxy-3,5-bis-(3,3-dimethylallyl)-zimtsäuremethyl-ester (25). Farbloses Öl, IR: C=C CO₂R 1720 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 314.188(48 %) (ber. für C₂₀H₂₆O₃ 314.188); -'Me 299(8); -'OMe 283(7); C₅H₉⁺ 69(100). ¹H-NMR: s 7.18(2,6-H), d 7.61 (7-H), d 6.29 (8-H), d(br) 3.35 (1-H), t(br) 5.31 (2-H), s(br) 1.79 (5-H), s(br) 1.77 (4-H), s 3.80 (OMe), s 5.67 (OH).

20,29-Dihydro-20,29-epoxy-lupenon (26). IR: C=O 1705 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 440.365(27 %) (ber. für C₃₀H₄₈O₂ 440.365); -'Me 425(10); -H₂O 422(15); -Me CH-CH₂ 382 (100).



$$[\alpha]_{24^\circ}^{\lambda} = \frac{589}{+23.8} \quad \frac{578}{+24.9} \quad \frac{546}{+29.5} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+63.8} \quad (c = 0.65).$$

20,29-Dihydro-20,29-epoxy-24α-hydroxy-lupenon (28). Zähes, farbloses Öl, IR: OH 3630; C=O 1705 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 456.360 (22 %) (ber. für C₃₀H₄₈O₃ 456.360); -'Me 441(21); -H₂O 438(20); -MeCH-CH₂ 398 (100).



$$[\alpha]_{24^\circ}^{\lambda} = \frac{589}{+12.5} \quad \frac{578}{+13.1} \quad \frac{546}{+15.3} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+33.4} \quad (c = 1.0).$$

15 mg **28** erwärmt man in 1 ml Ac₂O 30 min auf 70°. Nach Eindampfen i. Vak. und DC (Ether/Petrol 1:3) erhielt man 12 mg **29**, farbloses Öl, ¹H-NMR s. Tabelle 1.

30-Hydroxy-lupenon (30). Farblose Öl, IR: OH 3625; C=O 1713 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 440.365 (25 %) (ber. für C₃₀H₄₈O₂ 440.365). 10 mg **30** in 2 ml Ether rührte man 1 hr mit 100 mg MnO₂. Nach DC(Ether/Petrol 1:3) erhielt man 8 mg 30-Oxolupenon.

30-Hydroxy-lupeol (31). Farbloses Öl, IR: OH 3625 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 442.381 (35 %) (ber. für C₃₀H₅₀O₂ 442.381); -H₂O 424 (14) 207 (100).

11,13-Dihydrocostussäuremethylester (33). Farbloses Öl, IR: CO₂R 1730; C=CH₂ 3090, 1650, 880 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 250.193 (21 %) (ber. für C₁₆H₂₆O₂ 250.193); -'Me 235 (11); -MeOH 218 (6); -H₂C=CHCO₂Me 162 (100); -MeCH-CO₂Me 163 (95).

$$[\alpha]_{24^\circ}^{\lambda} = \frac{589}{+55.1} \quad \frac{578}{+57.2} \quad \frac{546}{+65.1} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+110.5} \quad (c = 1.0).$$

1α-Hydroxy-11,13-dihydrocostussäuremethylester (35). Farbloses Öl, IR: OH 3640; CO₂R 1740; C=CH₂ 3090, 1650, 900 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 266.188 (4 %) (ber. für C₁₆H₂₆O₃ 266.188); -Me 251 (10); -H₂O 248 (12); 248 - H₂C=CHCO₂Me 160 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ}^{\lambda} = \frac{589}{+65.2} \quad \frac{578}{+68.2} \quad \frac{546}{+77.2} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+130.4} \quad (c = 0.5).$$

1α-Angeloyloxy-costussäuremethylester (37). Farbloses Öl, IR: C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 346.214 (4 %) (ber. für C₂₁H₃₀O₄ 346.214); -H₂O 328 (5); -'OMe 315 (4); -C₄H₇CO₂H 246 (100). 246 - 'Me 231 (10); 246 - MeOH 214 (11); C₄H₇CO⁺ 83 (84).

1-Oxocostussäuremethylester (39). Farbloses Öl, IR: C=CCO₂R 1720, 1625; C=O 1710; C=CH₂ 3090, 1650, 905 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 262.157 (69 %) (ber. für C₁₆H₂₂O₃ 262.157); -'Me 247 (12); -H₂O 244 (14); -MeOH 230 (49); 230 - CO 202 (50); C₇H₇⁺ 91 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ}^{\lambda} = \frac{589}{+82.2} \quad \frac{578}{+85.6} \quad \frac{546}{+97.4} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+168.3} \quad (c = 1.0).$$

1α-Hydroxy-costussäuremethylester (41). Farbloses Öl, IR: OH 3640; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 264.173 (2 %) (ber. für C₁₆H₂₄O₃ 264.173); -H₂O 246 (100); -CO₂Me 205 (70); 246 - 'Me 231 (19); 246 - MeOH 214 (25).

$$[\alpha]_{24^\circ}^{\lambda} = \frac{589}{+48.0} \quad \frac{578}{+50.0} \quad \frac{546}{+56.3} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+91.3} \quad (c = 0.4).$$

20 mg **41** in 2 ml CH₂Cl₂ rührte man 5 hr mit 50 mg Pyridin-chlorochromat. Nach DC (Ether/Petrol 1:1) erhielt man 15 mg **39**, identisch mit dem Naturstoff.

3β-Hydroxy-11,13-dihydrocostussäuremethylester (43). Farbloses Öl, IR: OH 3610; CO₂R 1737 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 266.188 (29 %) (ber. für C₁₆H₂₆O₃ 266.188); -'Me 251 (13); -H₂O 248 (9). -'OMe 235 (7); 248 - MeCHCO₂Me 161 (68); C₈H₁₁⁺ 107 (100).

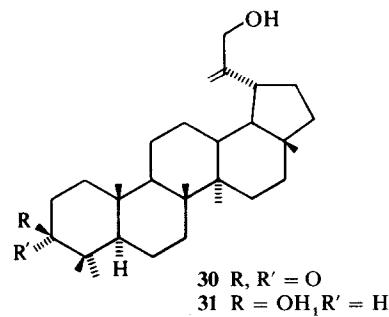
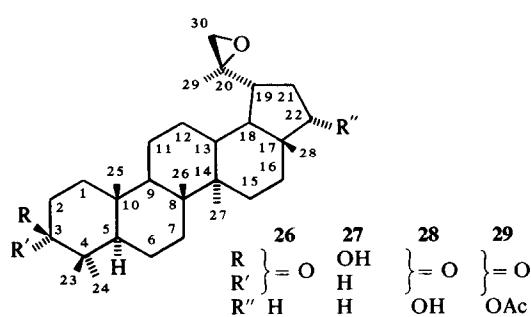
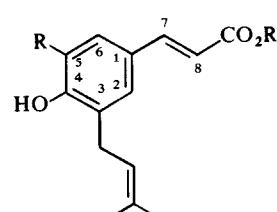
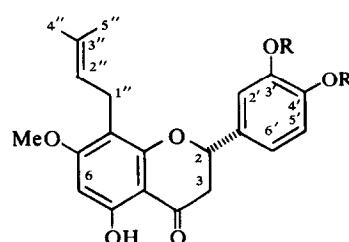
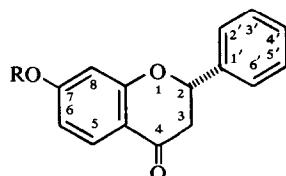
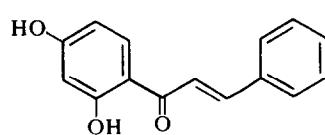
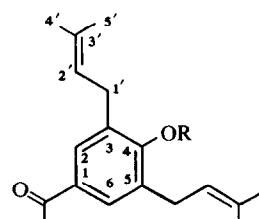
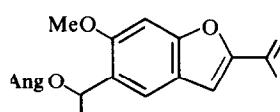
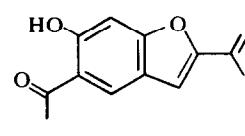
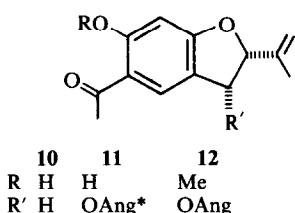
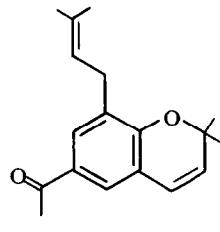
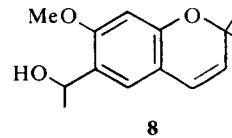
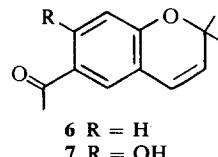
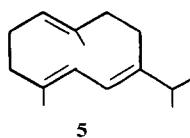
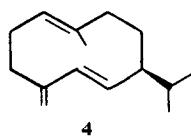
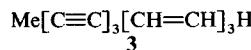
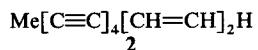
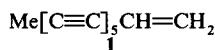
$$[\alpha]_{24^\circ}^{\lambda} = \frac{589}{+72.8} \quad \frac{578}{+75.8} \quad \frac{546}{+85.8} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+146.2} \quad (c = 0.5).$$

3β-Senecioyloxy-11,13-dihydrocostussäuremethylester (45). Farbloses Öl, IR: CO₂R 1740; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 348.230 (9 %) (ber. für C₂₁H₃₂O₄ 348.230); -C₄H₇CO₂H 248 (40); 248 - 'Me 233 (27); 248 - MeCHCO₂Me 161 (100); C₄H₇CO⁺ 83 (95).

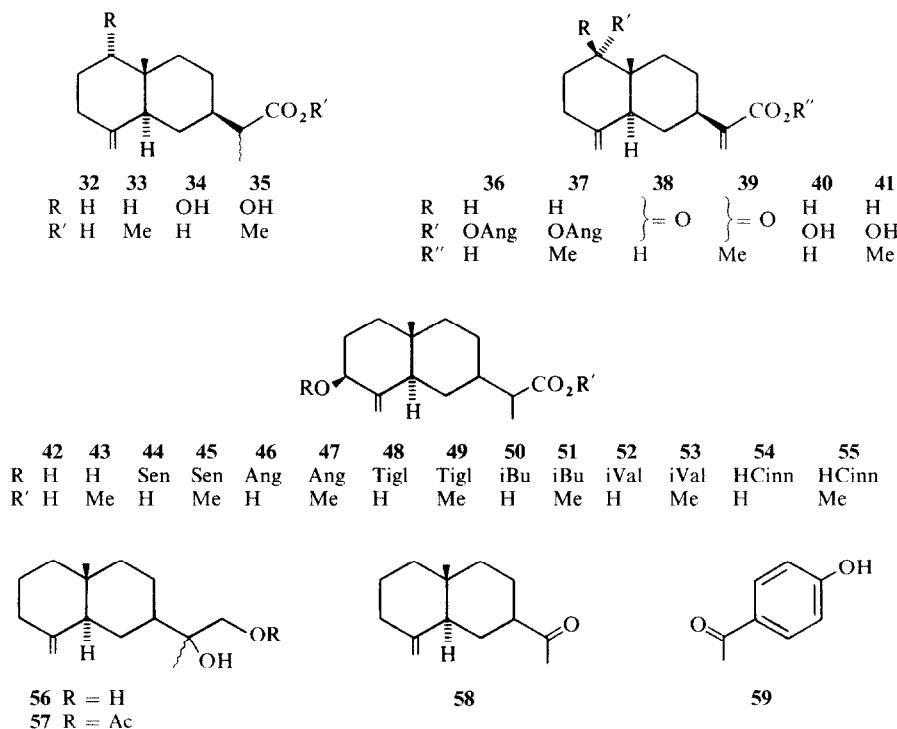
3β-Angeloyloxy-11,13-dihydrocostussäuremethylester (47). Farbloses Öl, IR: CO₂R 1740; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 348.230 (8 %) (ber. für C₂₁H₃₂O₄ 348.230); C₄H₇CO⁺ 83 (91).

3β-Tiglinoyloxy-11,13-dihydrocostussäuremethylester (49). Farbloses Öl, IR: CO₂R 1738; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 348.230 (10 %) (ber. für C₂₁H₃₂O₄ 348.230); -C₄H₇CO₂H 248 (35); 248 - MeCHCO₂Me 161 (100); C₄H₇CO⁺ 83 (85).

3β-Isobutyryloxy-11,13-dihydrocostussäuremethylester (51). Farbloses Öl, IR: CO₂R 1735 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 336.230 (5 %)



* Ang = Angeloyl, Tigl = Tiglinoyl, Sen = Senecioyl, iVal = Isovaleryl, iBu = Isobutyryl, HCinn = Hydrocinnamoyl.



(ber. für $C_{20}H_{32}O_4$ 336.230); $-C_3H_7CO_2H$ 248 (45); 248 $-MeCHCO_2Me$ 161 (100); $C_3H_7CO^+$ 71 (45).

3β-Isovaleryloxy-11,13-dihydrocostussäuremethylester (**53**). Farbloses Öl, nicht frei von **47**. IR: CO_2R 1735 cm^{-1} . MS: $M^+ m/e$ 350.246 (ber. für $C_{21}H_{34}O_4$ 350.246).

3β-Hydrocinnamoyloxy-11,13-dihydrocostussäuremethylester (**55**). Farbloses Öl, IR: CO_2R 1740 cm^{-1} . MS: $M^+ m/e$ 398.246 (1%) (ber. für $C_{25}H_{34}O_4$ 398.246). $-C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$ 248 (35); 248 $-MeCHCO_2Me$ 161 (100); $C_7H_7^+$ 91 (52).

11-Hydroxy-11,13-dihydrocostol (**56**). IR: OH 3400; $C=CH_2$ 1640, 890 cm^{-1} . MS: $M^+ m/e$ 238 (1%) $-H_2O$ 220.183 (6) (ber. für $C_{15}H_{24}O$ 220.183); $-CH_2OH$ 207 (46); 207 $-H_2O$ 189 (60); $HOCH_2\dot{C}(OH)Me$ 75 (100).

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589}{+50.4} \quad \frac{578}{+52.5} \quad \frac{546 \text{ nm}}{+59.4} \quad (c = 1.55)$$

30 mg **56** erwärmte man 30 min in 1 ml Ac_2O auf 70°. Nach Eindampfen i. Vak. reinigte man durch DC (Ether/Petrol 1:1) und erhielt 25 mg **57**, farbloses Öl. 1H -NMR s. Tabelle 4. 20 mg **56** in 2 ml MeOH versetzte man mit 25 mg Perjodsäure. Nach 30 min versetzte man mit Wasser, nahm in Ether auf und reinigte durch DC (Ether/Petrol 1:10). Man erhielt 12 mg **58**, farbloses Öl, 1H -NMR s. Tabelle 4.

Anerkennung—Herrn Dr. R. King, Smithsonian Institution Washington, danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. Stuessy, T. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. und Turner, B. L., eds.). Academic Press, London.
2. Rao, M., Kingston, D. und Spittler, T. (1970) *Phytochemistry* **9**, 227.
3. Dillon, M. und Mabry, T. J. (1977) *Phytochemistry* **16**, 1318.
4. Dillon, M., Mabry, T. J., Besson, E., Bouillant, M. und Chopin, J. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1085.
5. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 295.
6. Rodriguez-Hahn, L. und Rodriguez, J. (1972) *Rev. Latinoam. Quim.* **3**, 148.
7. Kingston, D., Rao, M., Spittler, T., Pettersen, R. und Cullen, D. (1975) *Phytochemistry* **14**, 2033.
8. Harborne, J. B., Mabry, T. J. und Mabry, H. (1975) *The Flavonoids*. Chapman & Hall, London.
9. Bohlmann, F., Knauf, W., King, R. M. und Robinson, H. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1011.