

EIN NEUES LABDAN-DERIVAT UND NEUE THYMOL-DERIVATE AUS *BISHOVIA BOLIVIENSIS**

FERDINAND BOHLMANN†, CHRISTA ZDERÖT, ROBERT M. KING‡ und HAROLD ROBINSON‡

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

‡Smithsonian Institute, Washington, DC 20560, U.S.A.

(Eingegangen am 8 December 1978)

Key Word Index—*Bishovia boliviensis*; Eupatorieae; Compositae; new labdane derivatives; new thymol derivatives.

Die kleine Gattung *Bishovia*, Tribus Eupatorieae, besteht nur aus zwei Arten, von denen eine an den Osthängen der Anden in Bolivien vorkommt und die andere im Chaco-Gebiet in Nordargentinien. Da die verwandschaftlichen Beziehungen noch nicht sehr klar sind, haben wir einen Vertreter, *B. boliviensis*, chemisch näher untersucht. Die isolierten Inhaltsstoffe zeigen eine gewisse Verwandtschaft zu anderen Gattungen der Tribus Eupatorieae.

Die Wurzeln von *Bishovia boliviensis* K. et R. enthalten Thymol- und Isothymolmethylether (**3** und **4**) sowie das Epoxid **7**. Daneben isoliert man die Isothymolderivate **5** und **6**, deren Konstitutionen aus den ¹H-NMR-Daten (s. Tabelle 1) folgen. Die Isothymol-Struktur folgt aus der Lage der aromatischen Protonensignale, die deutlich verschieden sind von denen entsprechender Thymol-Derivate. Durch Zusatz von Eu(fod)₃ läßt sich zeigen, daß die Estergruppe an C-4 stehen muß.

Die oberirdischen Teile ergeben **1** und **2** sowie ein Diterpen der Summenformel C₂₀H₃₄O₂. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß ein Labda-12,14-dien-Derivat vorliegt (s. Tabelle 2). Die E-Konfiguration der 12,13-Doppelbindung folgt aus der Lage des 14-H Signals. Zusatz von Eu(fod)₃ zeigt, daß an C-9 eine OH-Gruppe stehen muß, da nur so der starke Shift für die Signale der Protonen an C-11 verständlich ist. Das Kopplungsmuster dieser Signale zeigt weiterhin, daß diese Protonen nur einen Nachbarn haben. Doppelresonanz-Experimente zeigen, daß das 12-H der Kopplungspartner ist. Die äquatoriale Stellung der CH₂OH-Gruppe folgt aus der

* 211. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 210. Mitt. Bohlmann, F. und Jakupovic, J. (1979) *Phytochemistry* 18 (im Druck).

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von **5** und **6** (270 MHz, CDCl₃, TMS als innerer Standard)

	5	$\Delta\delta^*$	6
2-H	d(br) 7.12	0.03	d(br) 7.29
5-H	d 6.91	0.12	d 6.97
6-H	dd(br) 7.02	0.02	dd(br) 7.13
7-H	s(br) 2.34	0	s(br) 2.34
8-H	qq 3.00	0.11	—
9-H	d 1.21	0.05	d 2.85
9'-H			d(br) 2.78
10-H	qq 6.24† m 2.00†	{ 0.12 { 0.16	s 1.58
O-Ang			qq 6.28†
			dq 2.08†
			s(br) 2.07†

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

* $\Delta\delta$ -Werte nach Zusatz von ca 0,05 Äquivalenten Eu(fod)₃.

† Nicht 1. Ordnung.

Tabelle 2. ¹H-NMR-Daten von **8**

	8	+Eu(fod) ₃
5-H	d 1.62	d 3.38
11-H	dd 2.50	{ d 2.70
11'-H	dd 2.42	
12-H	t(br) 5.61	t(br) 5.77
14-H	dd 6.41	dd 6.48
15c-H	d(br) 4.97	d(br) 5.01
15t-H	d(br) 5.12	d(br) 5.17
16-H	s(br) 1.78	s(br) 1.90
17-H	dd 1.07	d 1.25
18-H	d 3.43	d(br) 5.66
18'-H	d 3.13	d(br) 5.31
19-H	s 1.08	s 1.65
20-H	s 0.80	s 1.44

J(Hz): 5a,6β = 11; 8, 17 = 7.5; 11,11' = 14; 11,12 = 11',12 = 7.5; 14,15c = 10.5; 14,15t = 17; 18,18' = 11.

Lage der entsprechenden Doublets. Der relativ geringe Shift des Methyldoublets zeigt weiterhin, daß die OH-Gruppe an C-9 *trans* zur 8-Methylgruppe steht. Alle Daten stehen somit im Einklang mit der Konstitution **8**. Die absolute Konfiguration ist jedoch nicht gesichert.

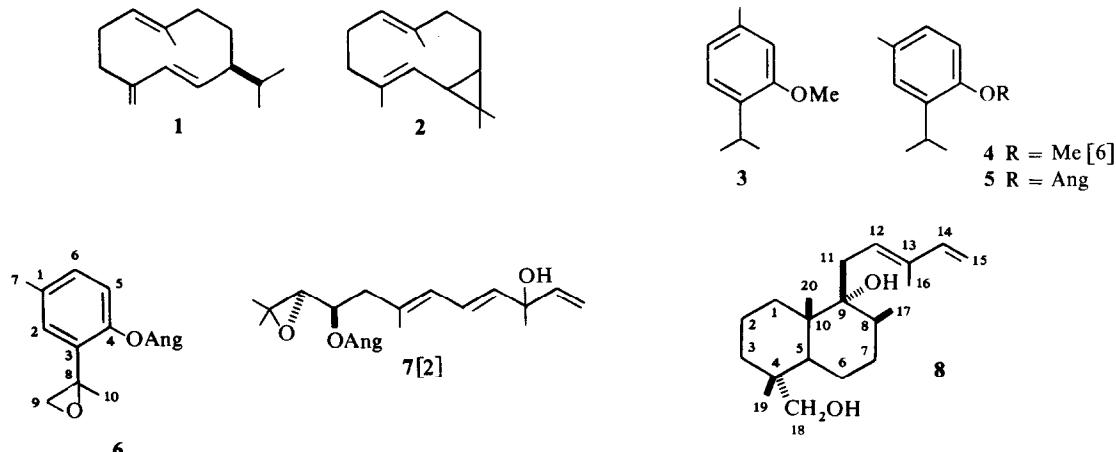
Überblickt man die Natur der isolierten Verbindungen, so sind gewisse Ansatzpunkte für verwandschaftliche Beziehungen zu anderen Gattungen der Tribus Eupatorieae erkennbar. So findet man z.B. Substanzen wie **7** bei *Brickellia* [1], *Radlkoflerotoma* [2], *Eupatoria-delphus* [3], *Hebeclinium* [4], *Heterocondylus* [4] und *Peteravenia* [5] sowie in wenigen *Ageratina*-Arten, während Labdan-Derivate nur bei *Brickellia* [1] und *Hebeclinium* [4] beobachtet wurden. Thymol-Derivate sind dagegen in vielen Vertretern der Tribus zu finden. Es gibt jedoch bisher keine Gattung mit der analogen Kombination dieser drei Typen. Weitere Untersuchungen sind daher nötig, um die Beziehungen der Gattung *Bishovia* zu klären.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl₄; ¹H-NMR: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV; Optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl₃. 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).

Bishovia boliviensis (*Herbar Nr. RMK 7625*). 30 g Wurzeln ergaben 3 mg **3**, 5 mg **4**, 3 mg **5** (Ether/Petrol 1:3), 5 mg **6** (Ether/Petrol 1:3) und 4 mg **7**, während 175 g oberirdische Teile 30 mg **1**, 5 mg **2** und 200 mg **8** (Ether/Petrol 1:1) lieferten.

Isothymolangelicat (**5**). Farbloses Öl, IR: PhOCOC= C 1740, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 232.146 (7%) (C₁₅H₂₀O₂);



$-\text{O}=\text{C}=(\text{Me})\text{CH}=\text{CH}_2$ 150(15); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83(100); 83
 $-\text{CO}$ 55(61).

8,9-Dehydro-8,9-epoxythymol angelicat(6). Farbloses Öl, IR:
 Ph OCOC=C 1740, 1650 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 246.126 (1 %)
 $(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3)$; $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83(100); 83 $-\text{CO}$ 55(77).

9 α ,18-Dihydroxy-labda-12(E),14-dien(8). Farbloses Öl, IR:
 OH 3630; C=C 3090, 1640, 1610, 900 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 306.
 256 (0.5 %), $(\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2)$; $-\text{H}_2\text{O}$ 288(1); $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 225(12); 225 $-\text{H}_2\text{O}$ 207(82); 207 $-\text{CH}_2\text{O}$ 177(75);
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{Me})=\text{CHCH}_2^+$ 81(100).

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{589}{+11.9} \quad \frac{578}{+12.4} \quad \frac{546 \text{ nm}}{+14.5} \quad (c = 4.7).$$

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 1436.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1971) *Chem. Ber.* **104**, 964.
- Bohlmann, F., Zitzkowski, P., Suwita, A. und Fiedler, L. (1978) *Phytochemistry* **17**, 2101.
- Bohlmann, F. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 1321.
- Bohlmann, F. und Suwita, Ant. (1978) *Phytochemistry* **17**, 567.
- Bohlmann, F., Knoll, K. H., Zdero, C., Mahanta, P., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., Le Van, N., Abraham, W. R. und Natu, A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 965.

Phytochemistry, 1979, Vol. 18, pp. 1235–1237. Pergamon Press Ltd. Printed in England.

SESQUITERPENOIDS AND FLAVONOIDS FROM *FLOURENSIA OOLEPI*

EDUARDO GUERREIRO, JUAN KAVKA, OSCAR S. GIORDANO and EDUARDO G. GROS*

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis,
 Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina and

*Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 1428 Buenos Aires, Argentina

(Revised received 5 January 1979)

Key Word Index—*Florencea oolepis*; Compositae; sesquiterpenoids; flavonoids; 2',4'-dihydroxychalcone; 7-hydroxyflavanone; euparin; ilicic acid; ilicol.

INTRODUCTION

In continuation of our studies on constituents of the Compositae from the central-west region of Argentina [1–4], we now report the work done on *Florencea oolepis* (common name 'chilca melosa') which is most abundant in the San Luis province.

RESULTS AND DISCUSSION

From the petrol extract, euparin [5] was isolated by means of chromatography. The ethyl acetate extract was fractionated by alkaline extraction and column chromatography giving ilicic acid [6], and the rest of the extract after chromatography on Si gel gave 2',4'-