

## NEUE KAUREN-DERIVATE UND MELAMPOLIDE AUS *SMALLANTHUS UVEDALIA*\*

FERDINAND BOHLMANN†, KARL-HEINZ KNOLL†, HAROLD ROBINSON‡ und ROBERT M. KING‡

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

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

(Eingegangen am 30 April 1979)

**Key Word Index**—*Smallanthus uvedalia*; Compositae; new kaurene derivatives; new sesquiterpene lactones; melampolides.

**Abstract**—The investigation of *Smallanthus uvedalia* afforded, in addition to known compounds, seven new kaurene derivatives and four melampolides. The structures were elucidated by spectroscopic methods. The chemotaxonomic situation is discussed briefly.

### EINLEITUNG

Die Gattung *Polymnia* umfasste zahlreiche Arten, die in die Gattung *Smallanthus* einzuordnen sind [1]. Von den hierher gehörenden Arten sind bereits mehrere chemisch näher untersucht [1]. Dabei hat sich gezeigt, daß diese Arten vor allem, wie die Nachbargattung *Melampodium*, durch Melampolide charakterisiert werden können. Aus Vertretern der eigentlichen Gattung *Polymnia* sind bisher derartige Lactone nicht isoliert worden [2–5]. Auch *Smallanthus uvedalia* (L.) Mackenzie (= *Polymnia uvedalia* (L.) L.) enthält derartige Sesquiterpenlactone [4, 5]. Eine erneute Untersuchung dieser Art zeigt, daß neben den bereits isolierten Lactonen vier weitere vorkommen, bei denen es sich ebenfalls um Melampolide handelt. Außerdem enthält diese Art zahlreiche Kauren-Derivate.

### DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die Wurzeln von *S. uvedalia* enthalten neben dem weitverbreiteten Pentainen **28** Kaurensäure (**2**) sowie die bereits bekannten Säuren **6** und **7**, die einen zusätzlichen Esterrest besitzen. Daneben isoliert man auch den Isovaleriansäureester **8**. Die alkalische Verseifung liefert nach anschließender Veresterung mit Diazomethan wie **9** und **10** den Hydroxyester **12**. Das Vorliegen eines Ent-kaurensäureesters mit axialer Carboxylgruppe erkennt man einerseits an dem zu beobachtenden Shift des 10-Methylsignals beim Übergang von der Säure zum Ester und andererseits an dem Signal für 3 $\alpha$ -H, das nur bei axialer Stellung der Carbomethoxygruppe bei tiefen Feldern liegt. Entsprechend liefert das Tosylat von **12** mit Alanat Ent-kauren-19-ol.

Weiterhin isoliert man nach Veresterung der sauren

Anteile mit Diazomethan neben den bekannten Estern **16** und **17** den entsprechenden Isovaleriansäureester **18**, wie aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten zu ersehen ist (s. Tabelle 1). Schließlich erhält man noch drei weitere Kauren-Derivate, bei denen es sich offensichtlich um die Angelicate **19–21** handelt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten zeigen klar (s. Tabelle 1), daß es sich bei **19** um ein Kaurenepoxid mit einer Angeloyloxygruppe an C-19 handelt, während diese bei **20** und **21**  $\alpha$ -ständig an C-3 steht. Die Stellung der Aldehydgruppe bei **21** wird durch die Lage des Signals für 20-H wahrscheinlich gemacht (s. Tabelle 1). Die Konfiguration der Epoxygruppe ist dagegen nicht anzugeben. Die Lage der Signale für 17-H läßt jedoch erkennen, daß die Konfigurationen bei **19–21** identisch sind.

Die oberirdischen Teile liefern, wie bereits früher gefunden [4, 5], Polydalin (**22**), Uvedalin (**23**) [4, 5] und das Isomere **24**. Wie in ähnlichen Fällen beobachtet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **24** geringfügige Verschiebungen der Signale für 8-, 9- und 13-H (s. Tabelle 2) gegenüber denen von **23**. Außerdem isoliert man Germacren D (**1**), die Kauren-Derivate **6–8** sowie ein weiteres Diterpen, dem die Konstitution **3** zukommen dürfte. **3** gibt mit Diazomethan den Methylester **4** und die Acetylierung das Acetat **5**. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **4** und **5** (s. Tabelle 1) zeigen klar, daß die O-Funktion  $\alpha$ -ständig an C-12 steht, wie durch Doppelresonanz-Experimente sowie durch Zusatz von Eu(fod)<sub>3</sub> bestätigt wird.

Neben **22–24** isoliert man drei weitere Lactone, von denen zwei nur unvollständig trennbar sind. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten (s. Tabelle 2) lassen vermuten, daß es sich um Melampolide handelt, die den Melnerinen aus *Melampodium cinereum* [6] ähneln. Systematische Doppelresonanz-Experimente zeigen, daß es sich um die Lactone **25–27** handelt. Allerdings erhält man erst bei erhöhter Temperatur in Deuteriobenzol klar interpretierbare Spektren. Die Stellung der O-Funktionen an C-8 bzw. C-9 ergibt sich aus

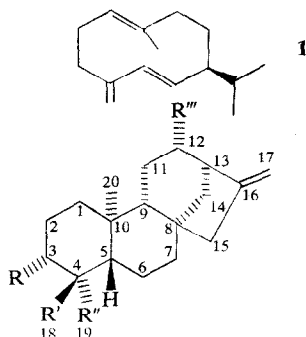
\* 237. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate'; 236. Mitt. Bohlmann, F., Knauf, W., Grenz, M. und Lane, M. A. (1979) *Phytochemistry* **18**, 2040.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **4**, **5**, **10–12** und **18–21** (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard)

	<b>4</b>	<b>5</b>	$\Delta^*$	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>
$3\alpha\text{-H}$	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 2.18	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 2.18	—	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 2.33	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 2.33	—	—	—	—	—
$3\beta\text{-H}$	<i>ddd</i> 0.79	<i>ddd</i> 0.80	—	<i>ddd</i> 0.80	<i>ddd</i> 0.81	<i>dd</i> 4.52	—	<i>dd</i> 4.58	<i>dd</i> 4.74	<i>dd</i> 4.74
$12\text{-H}$	<i>dd</i> ( <i>br</i> ) 3.79	<i>dd</i> ( <i>br</i> ) 4.76	0.16	—	—	—	—	—	—	—
$13\text{-H}$	<i>dd</i> ( <i>br</i> ) 2.64	<i>dd</i> ( <i>br</i> ) 2.76	0.11	<i>dd</i> ( <i>br</i> ) 2.64	<i>dd</i> ( <i>br</i> ) 2.65	<i>dd</i> ( <i>br</i> ) 2.64	—	—	—	—
$17\text{-H}$	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 4.86	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 4.96	0.05	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 4.80	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 4.80	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 4.80	<i>d</i> 2.88	<i>d</i> 2.89	<i>d</i> 2.89	<i>d</i> 2.89
$17'\text{-H}$	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 4.78	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 4.84	0.07	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 4.74	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 4.74	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 4.74	<i>d</i> 2.80	<i>d</i> 2.81	<i>d</i> 2.81	<i>d</i> 2.81
$18\text{-H}$	<i>s</i> 1.17	<i>s</i> 1.26	0.82	<i>d</i> 3.98	<i>d</i> 3.92	$\begin{cases} d\ 3.93 \\ d\ 3.47 \end{cases}$	<i>s</i> 1.22	$\begin{cases} d\ 4.35 \\ d\ 3.93 \end{cases}$	<i>s</i> 1.08	<i>s</i> 0.95
$19\text{-H}$	—	—	—	—	—	—	—	<i>s</i> 1.08	—	<i>s</i> 10.12
$20\text{-H}$	<i>s</i> 0.99	<i>s</i> 1.02	0.86	<i>s</i> 0.87	<i>s</i> 0.88	<i>s</i> 0.91	<i>s</i> 0.98	—	<i>s</i> 0.90	<i>s</i> 1.12
OMe	<i>s</i> 3.64	—	—	<i>s</i> 3.67	<i>s</i> 3.70	<i>s</i> 3.67	—	—	—	—
COR	—	—	—	<i>qq</i> 5.66	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 2.18	—	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 2.22	<i>qq</i> 6.06	<i>qq</i> 6.04	<i>qq</i> 6.10
				<i>d</i> 2.14	—	—	—	<i>dq</i> 2.00	<i>dq</i> 1.99	<i>dq</i> 1.98
OAc	—	<i>s</i> 2.03	0.27	<i>d</i> 1.88	<i>d</i> 0.94	—	<i>d</i> 0.96	<i>dq</i> 1.89	<i>dq</i> 1.89	<i>dq</i> 1.86

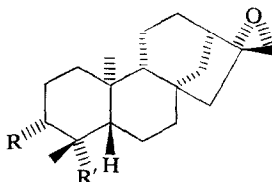
$J(\text{Hz})$ :  $2\alpha,3\beta = 4$ ;  $2\beta,3\alpha = 13$ ;  $3\alpha,3\beta = 13$ ; bei **4/5**:  $11,12 = 12,13 = 5$ ;  $13,14 = 4$ ; bei **18, 20** und **21**:  $2\alpha,3\beta = 11$ ;  $2\beta,3\beta = 4$ ; bei **19–21**:  $17,17' = 5$ ; bei **10, 11** und **19**:  $18,18' = 11$ ; iVal:  $J = 7$ ; OAng:  $J = 7, 1.5$ ; OSen:  $J = 1.5, 1.5$ .

\*  $\Delta$ —Werte nach Zusatz von *ca* 0.2 Äquivalenten  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .

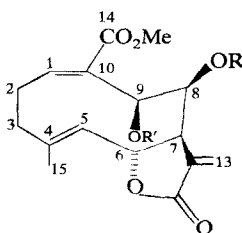


	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
R	H	H	H	H	H	H	H	H	H
R'	Me	Me	Me	Me	$\text{CH}_2\text{OAng}$	$\text{CH}_2\text{OSen}$	$\text{CH}_2\text{OiVal}$	$\text{CH}_2\text{OAng}$	$\text{CH}_2\text{OSen}$
R''	$\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{CO}_2\text{Me}$
R'''	H	OH	OH	OAc	H	H	H	H	H

	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b> [7]	<b>14</b> [7]	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
R	H	H	OAng	OSen	OiVal	OAng	OSen	OiVal
R'	$\text{CH}_2\text{OiVal}$	$\text{CH}_2\text{OH}$	Me	Me	Me	Me	Me	Me
R''	$\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{CO}_2\text{Me}$
R'''	H	H	H	H	H	H	H	H



	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>22</b>
R	H	OAng	OAng
R'	$\text{CH}_2\text{OAng}$	Me	CHO



	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
R	$\text{COCH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{COC}(\text{Me})\text{—CHMe}$	Ac
R'	OH	Ac	$\text{COC}(\text{Me})\text{—CHMe}$

Tabelle 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **24–27** (270 MHz)

	<b>24</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	<b>25</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , $75^\circ$ )	<b>26</b>	<b>27</b>
1-H	dd 7.01	<i>t</i> 6.79	<i>t</i> 6.64	<i>t</i> 6.63
4-H	—	<i>m</i> 1.49	—	—
5-H	$d(\text{br})$ 4.96	ddd 1.70	ddd 4.65	ddd 2.62
5'-H		ddd 1.10		
6-H	<i>t</i> 5.11	ddd 4.67	ddd 4.77	ddd 4.77
7-H	$d(\text{br})$ 2.78	dddd 2.63		
8-H	dd 6.66	<i>m</i> 5.74	<i>s(br)</i> 5.87	<i>s(br)</i> 5.79
9-H	$d$ 5.36	$dd(\text{br})$ 2.89	$m$ 4.77	$m$ 4.77
9'-H		$dd(\text{br})$ 2.73		
13-H	<i>d</i> 6.31	<i>d</i> 6.22	<i>d</i> 6.28	<i>d</i> 6.31
13'-H	<i>d</i> 5.78	<i>d</i> 5.25	<i>d</i> 5.39	<i>d</i> 5.41
15-H	<i>s(br)</i> 2.00	<i>d</i> 3.05	<i>d</i> 3.04	<i>d</i> 3.04
OMe	<i>s</i> 3.80	<i>s</i> 3.53		
OCOR	<i>q</i> 3.02	<i>dq</i> 5.77	<i>qq</i> 5.77	$d(\text{br})$ 2.11
	<i>d</i> 1.23	<i>dq</i> 2.00	<i>dq</i> 1.98	<i>d</i> 0.91
	<i>s</i> 1.46	<i>dq</i> 1.89	<i>s(br)</i> 1.83	<i>d</i> 0.88
OAc	<i>s</i> 1.96	—	—	—

$J(\text{Hz})$ : bei **24**: 1,2=10; 1,2'=7.5; 5,6=6,7=10; 5,15=1; 7,8~2; 7,13=3.5; 7,13'=3; 8,9=8.5; bei **25**: 1,2=8.5; 4,15=6.5; 4,5=5; 4,5'=9; 5,5'=14; 5,6=6; 5',6=4; 6,7=3; 7,8=3; 7,13=2.5; 7,13'=2; 8,9=4; 8,9'=9; 9,9'=14; 3',4'=7; 3',5=4',5'=1.5; bei **26/27**: 1,2=8.5; 4,15=6; 5,6=3; 5',6=2; 6,7=3; 7,8=2; 7,13=2.5; 7,13'=2; OAng:  $J=7$ , 1.5; OiVal: 2',3'=3',4'=3',5'=7; Epoxyang: 3',4'=5.5.

Doppelresonanz-Experimenten. Durch Einstrahlung auf das Signal für 7-H werden die Multipletts bei 5.74, 5.87 bzw. 5.79 schmaler. Die kleine Kopplung zwischen 8- und 9-H bei **26** und **27** ist nach Modell-Betrachtungen gut mit der angenommenen Konfiguration vereinbar. Die geringfügigen Unterschiede der Signallagen für 8- und 13-H bei **26** und **27** entsprechen denen bei analogen Systemen.

Die isolierten Inhaltsstoffe zeigen erneut, daß die Gattung *Smallanthus* sich auch chemisch von *Polymnia* differenzieren läßt. Die isolierten Kauren-Derivate deuten eine nahe Beziehung zueinander und zu anderen Gattungen der Subtribus Melampodiinae an. Die aufgefundenen Melampolide zeigen nochmals, daß Gattung *Smallanthus* zweifellos im Schema von Stuessy [8] in die erste Gruppe der Subtribus Melampodiinae einzuordnen ist und daß *Polymnia* evt. als Übergangsgattung angesehen werden kann.

## EXPERIMENTELLES

IR:  $\text{CCl}_4$ ; MS: 70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrocken zerleinerten Pflanzenteile (Herbar Nr. RMK 7714) extrahierte man mit Ether-Petrol, 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter

durch mehrfache DC (Si gel GF 254). Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen von authentischem Material. 75 g Wurzeln ergaben 1 mg **28**, 17 mg **2**, 12 mg **6**, 2 mg **7** und **8** (ca 1:1, als Methylester isoliert), 8 mg **13**, 1 mg **14** und 2 mg **15** (**13–15**) als Methylester isoliert Ether-Petrol, 1:3) sowie je 4 mg **19–21** (Ether-Petrol, 1:1). 300 g oberirdische Teile lieferten 20 mg **1**, 30 mg **3** (Ether-Petrol, 1:3), 80 mg **6**, 12 mg **7**, 20 mg **8**, 20 mg **22**, 25 mg **23** und **24** (ca 3:1), 10 mg **25** (Ether-Petrol, 1:1) und 10 mg **26** und **27** (Ether-Petrol, 3:1).

12 $\alpha$ -Hydroxy-ent-kaurensäure (**3**). Nicht völlig rein isoliertes zähes Öl,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): *s(br)* 4.86 und 4.79 (17-H), *t* 3.91 (12-H), *t* 2.70 (13-H), *s* 2.11 (15-H), *s* 1.21 (18-H), *s* 1.06 (20-H). MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 318.219 (100%) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$ );  $-\text{H}_2\text{O}$  300 (98);  $-\text{HCO}_2\text{H}$  272 (22); 300  $-\text{Me}$  285 (87); 285  $-\text{HCO}_2\text{H}$  239 (40).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-44.7} \frac{578}{-46.6} \frac{546}{-52.9} \frac{436 \text{ nm}}{-86.5} \quad (c = 1.0).$$

10 mg **3** erwärmte man in 1 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  1 hr auf  $70^\circ$ . Nach DC (Ether-Petrol, 1:1) erhielt man 10 mg **5**, farbloses Öl,  $^1\text{H-NMR}$  s. Tabelle 1.

18-Senecionyl- bzw. Isovaleryl-ent-kaurensäure (**7** und **8**). Nicht getrenntes farbloses Öl,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): *s(br)* 4.80 und 4.75 (17-H); *d* 4.51 und 4.03 ( $J=10.5$ ) (18-H von **7**), *d* 4.43 und 3.96 ( $J=10.5$ ) (18-H von **8**),  $dd(\text{br})$  2.64 (13-H), *s* 0.98 (20-H), *qq* 5.66, *d* 2.14, *d* 1.88 (OSen),  $d(\text{br})$  2.20, *d* 0.94 (OiVal).

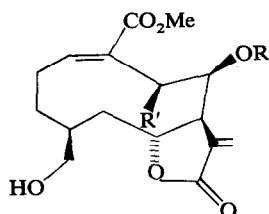
Das Gemisch wurde mit Diazomethan verestert. Nach DC (Ether-Petrol, 1:3) erhielt man 30 mg **10** und **11** (ca 2:3), farbloses, nicht getrenntes Öl, MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 416.293 (15%) ( $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_4$ ) und 414.277 (10%) ( $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_4$ );  $-\text{RCO}_2\text{H}$  314 (80); 314  $-\text{Me}$  299 (30); 314  $-\text{MeOH}$  282 (11); 314  $-\text{CO}_2\text{Me}$  255 (30);  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$  85 (21);  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$  83 (100).

10 mg **10** und **11** in 1 ml MeOH erwärmte man 30 min mit 100 mg KOH in 0.5 ml Wasser auf  $70^\circ$ . Die erhaltene Säure wurde mit Diazomethan verestert. Man erhielt nach DC (Ether-Petrol, 1:1) 6 mg **12**, farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3620 (OH); 1730 ( $\text{CO}_2\text{R}$ ); 3080, 1660, 880 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ). Nach Überführung in das Tosylat wurde mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert. Man erhielt 3 mg Ent-kauren-19-ol, identisch mit authentischem Material.

3 $\alpha$ -Isovaleryl-ent-kaurensäuremethylester (**18**). Aus dem nicht rein erhaltenen Gemisch von **14** und **15** durch Verestern mit Diazomethan dargestelltes, nicht frei von **17** erhaltenes Öl, MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 416.293 (17%) ( $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_4$ )  $-\text{MeOH}$  384 (4);  $-\text{HCO}_2\text{Me}$  356 (5);  $-\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$  314 (66); 314  $-\text{Me}$  299 (45);  $-\text{CO}_2\text{Me}$  255 (50);  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$  85 (55); 85  $-\text{CO}$  57 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-39} \frac{578}{-40} \frac{546}{-47} \frac{436 \text{ nm}}{-78} \quad (c = 0.2).$$

19-Angeloyloxy-16.17-epoxy-ent-kauran (**20**). Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 1717, 1650 ( $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ ). MS:  $\text{M}^+$  *m/e*



**25** **26** **27**  
R Ang Ang iVal  
R' H OH OH

$\text{Me}[\text{C}\equiv\text{C}]_5\text{CH}=\text{CH}_2$   
**28**

386.282 (5%) ( $C_{25}H_{38}O_3$ );  $-Me$  371 (1);  $-C_4H_7CO_2H$  286 (50); 286  $-Me$  271 (30);  $C_4H_7CO^+$  83 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ}^D = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-86.7 \quad -93.0 \quad -106.5 \quad -176.1} \quad (c = 0.33).$$

**3 $\alpha$ -Angeloyloxy-19-oxo-16.17-epoxy-ent-kauran (21).** Farbloses Öl, IR  $cm^{-1}$ : 2740 (CHO); 1720; 1650 ( $C=CCO_2R$ , CHO). MS:  $M^+$   $m/e$  400.261 (18%) ( $C_{25}H_{36}O_4$ );  $-H_2O$  382 (2);  $-C_4H_7CO^+$  317 (20); 317  $-CH_2O$  287 (35);  $C_4H_7CO^+$  83 (81) 83  $-CO$  55 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ}^D = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-105.2 \quad -111.2 \quad -125.6 \quad -201.6} \quad (c = 0.26).$$

**Isouvedalin (24).** Nicht frei von **22** erhaltenes farbloses Öl, IR  $cm^{-1}$ : 1770 ( $\gamma$ -Lacton); 1740 ( $CO_2R$ ). MS:  $M^+$   $m/e$  448.173 (0.3%) ( $C_{23}H_{28}O_9$ );  $-AcOH$  388 (1); 388  $-MeOH$  356 (1); 388  $-C_4H_7OCO_2H$  272 (18);  $MeCO^+$  43 (100).

**2',3'-Dehydromelnerin A (25).** Farbloses Öl, IR  $cm^{-1}$ : 3450 (OH); 1770 ( $\gamma$ -Lacton); 1720, 1645 ( $C=CCO_2R$ ). MS:  $M^+$   $m/e$  392.184 (0.2%) ( $C_{21}H_{28}O_7$ );  $-H_2O$  374 (0.1);  $-MeOH$  360 (0.4); 360  $-H_2O$  342 (1);  $-C_4H_7CO_2$  293 (4); 293  $-MeOH$  261 (6);  $C_4H_7CO^+$  83 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ}^D = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \text{ nm}}{-102.4 \quad -115.2 \quad -115.2} \quad (c = 1.0).$$

**9 $\alpha$ -Hydroxy-2',3'-dehydromelnerin A und 9 $\alpha$ -Hydroxy-8-desacyloxy-8 $\beta$ -isovaleryloxy-melnerin A (26 und 27).** Nicht getrenntes öliges Gemisch, IR  $cm^{-1}$ : 3500 (OH); 1775 ( $\gamma$ -

Lacton); 1750 ( $CO_2R$ ); 1710 ( $C=CCO_2R$ ). MS:  $M^+$   $m/e$  410.178 (1%) ( $C_{21}H_{28}O_8$ ) und 408.163 (1%) ( $C_{21}H_{26}O_8$ );  $-MeOH$  378 (2) 376 (1); 378 bzw. 376  $-H_2O$ ,  $-RCO_2H$  258 (15)  $C_4H_7CO^+$  85 (100);  $C_4H_7CO^+$  83 (50).

$$[\alpha]_{24^\circ}^D = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \text{ nm}}{-155.5 \quad -176.8 \quad -177.3} \quad (c = 1.0).$$

**Danksagung**—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Dr. E. Hutton of Elkins, West Virginia, für das Pflanzenmaterial.

#### LITERATUR

1. Bohlmann, F., Jakupovic, J., Zdero, C., King, R. M. und Robinson, H. (1979) *Phytochemistry* **18**, 625. (dort weitere Lit.)
2. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* **16**, 492.
3. Bohlmann, F., Zdero, C., King, R. M. und Robinson, H. (1980) *Phytochemistry* **19**, 115.
4. Herz, W. und Bhat, S. V. (1970) *J. Org. Chem.* **35**, 2605.
5. Herz, W. und Bhat, S. V. (1973) *Phytochemistry* **12**, 1737.
6. Watkins, S. F., Korp, J. D., Bernah, I., Perry, D. L., Bhacca, N. S. und Fischer, N. H. (1978) *J. Chem. Soc. Perkin Trans* **2**, 599.
7. Bohlmann, F. und Le Van, N. (1977) *Phytochemistry* **16**, 579.
8. Stuessy, T. F. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. und Turner, B. L., eds.). Academic Press, London.