

# EIN NEUES GERMACRAN-8,12-OLID UND NEUE DITERPENE AUS *POLYMNIA CANADENSIS*\*

FERDINAND BOHLMANN†, CHRISTA ZDERO†, 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 Institution, Washington, DC 20560, U.S.A.

(Eingegangen am 23 April 1977)

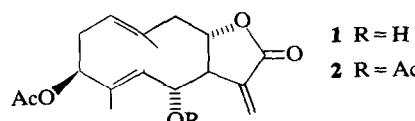
**Key Word Index**—*Polymnia canadensis*; Compositae; sesquiterpene lactones; germacran-8,12-oxide; pyrazoline derivatives; new diterpenic acids.

**Abstract**—The aerial parts of *P. canadensis* afforded a new germacran-8,12-oxide and several diterpenic acids. The stereochemistry of the lactone could be established only by careful  $^1\text{H}$  NMR investigations of the corresponding pyrazolines formed by addition of diazomethane, while the natural compound and its acetate only show very uncharacteristic NMR spectra. The diterpenes all belong to the rare isokaurene type. The chemotaxonomic aspects are discussed briefly.

Zusammen mit anderen Vertretern der Subtribus Melampodiinae haben wir kürzlich auch einige *Smallanthus*-Arten, die zeitweise in die Gattung *Polymnia* eingeordnet wurden, auf ihre Inhaltsstoffe untersucht [1]. Vertreter der eigentlichen Gattung *Polymnia* sind jedoch nur wenig bearbeitet worden. Aus *P. laevigata* ist ein Eudesmanolid [2] und aus *P. canadensis* L. ist ein Flavon isoliert worden [2]. Wir haben jetzt die letzte Art erneut untersucht, um festzustellen, wie weit evtl. *Smallanthus*- und *Polymnia*-Arten auch chemisch unterscheidbar sind.

Die Wurzeln von *P. canadensis* liefern lediglich die Polypine **21** und **22**, während die oberirdischen Teile Germacren D (**23**) und mehrere Diterpensäuren enthalten. Aus diesem Gemisch läßt sich jedoch eine kristallisierte Verbindung mit der Summenformel  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5$  isolieren, deren IR-Spektrum vermuten läßt, daß ein Methylenlacton vorliegt ( $1765\text{ cm}^{-1}$ ), das zusätzlich eine OH-Gruppe und eine Acetat-Gruppe besitzt. Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum ist jedoch sehr uncharakteristisch, da weite Bereiche nur aus sehr breiten, unaufgelösten Signalen bestehen. Erst bei  $150^\circ$  in Deuteriobenzol wird das Spektrum etwas klarer und man erkennt, daß in der Tat ein Methylenlacton vorliegt. Außerdem erkennt man neben dem Signal der Acetamethylgruppe die von zwei olefinischen Methylgruppen. Die übrigen Signale sind jedoch immer noch so schlecht aufgelöst, daß eine Interpretation unmöglich ist. Mit Acetanhydrid erhält man, wie das Massenspektrum zeigt, ein Diacetat, das jedoch ebenfalls kein interpretierbares NMR-Spektrum gibt. Alles spricht jedoch dafür, daß ein Germacranolid vorliegt, da bei derartigen Systemen wegen der Flexibilität häufiger uncharakteristische Spektren zu beobachten sind, besonders dann, wenn *cis,cis*-Kon-

figuration oder wenn 8,12-Lactone vorliegen. Um die Flexibilität etwas einzuschränken, haben wir sowohl den Naturstoff als auch das Diacetat mit Diazomethan umgesetzt. Man erhält so jeweils zwei Pyrazoline, die alle klar interpretierbare NMR-Spektren ergeben (s. Tabelle 1). Intensive Doppelresonanz-Experimente sowie Zusatz von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  als Shiftreagenz erlauben eine eindeutige Zuordnung aller Signale. Diese sind nur mit der Struktur **1** vereinbar. Die Addition von Diazomethan erfolgt also erwartungsgemäß sowohl von der  $\alpha$ -als auch von der  $\beta$ -Seite. Der Deshielding-Effekt der Azogruppe erlaubt eine eindeutige Zuordnung der jeweiligen Pyrazoline. Modellbetrachtungen zeigen, daß die beobachteten Kopplungen und Signallagen am besten mit den angegebenen Konfigurationen vereinbar sind, wobei eine Konformation, bei der beide Methylgruppen nach unten stehen, am wahrscheinlichsten ist. Sie ist durch die 7,8-Verknüpfung des Lactonringes sehr flexibel und erklärt die uncharakteristischen NMR-Spektren von **1** und **2**. Die



beobachteten Kopplungen für 7-H erfordern eine jeweilige diaxiale Stellung der Wasserstoffe an C-6 bis C-8, während sich das Vorliegen eines 7,8-Lactons aus der Verschiebung des Signals für 6-H nach Acetylierung zu erkennen gibt. Daß es sich hierbei um 6-H handelt, folgt aus der durch Entkopplung feststellbaren Kopplung mit 5-H, dessen Zuordnung durch die Kopplung mit der olefinischen Methylgruppe gesichert werden kann. Die 3-Stellung der Acetatgruppe ist ebenfalls durch Doppelresonanz-Experimente klarbar. Einstrahlung auf das Signal für 1-H führt zur Lokalisierung der Signale für 2-H. Da diese wiederum mit dem Signal koppeln, das dem Proton zuzuordnen

\* 234. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate'; 233. Mitt. Bohlmann, F., Dutta, L., Robinson, H. und King, R. M. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1889.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$  NMR-Daten von **1-6**

<b>1</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 150°)*	<b>2</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 77°)*	<b>4</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	<b>3</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	<b>5</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	†	<b>6</b> ( $\text{CDCl}_3$ )
1-H		<i>dd</i> ( <i>br</i> ) 5,21	<i>dd</i> ( <i>br</i> ) 5,22	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 5,15	1,19	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 5,21
2 $\alpha$ -H		{ m 2,43	{ m 2,45	<i>ddd</i> 2,50	0,84	<i>ddd</i> 2,50
2 $\beta$ -H				<i>d</i> ( <i>br</i> ) 2,36	1,58	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 2,37
3 $\alpha$ -H		<i>dd</i> 5,29	<i>dd</i> 5,22	<i>dd</i> 5,18	3,51	<i>dd</i> 5,31
5-H	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 4,95	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 4,99	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 5,05	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 4,93	2,07	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 4,85
6 $\beta$ -H		<i>t</i> 5,46	<i>t</i> 4,37	<i>t</i> 4,57	1,17	<i>t</i> 5,68
7 $\alpha$ -H		<i>t</i> 3,85	<i>t</i> 3,46	<i>t</i> 2,59	1,20	<i>t</i> 2,86
8 $\beta$ -H		<i>ddd</i> 4,45	<i>t</i> ( <i>br</i> ) 4,37	<i>ddd</i> 5,02	0,91	<i>ddd</i> 5,06
9 $\alpha$ -H		<i>dd</i> 2,68	<i>dd</i> 2,64	<i>m</i> 2,52	0,84	<i>dd</i> 2,58
9 $\beta$ -H		<i>d</i> ( <i>br</i> ) 3,05	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 2,99	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 3,04	0,53	<i>d</i> ( <i>br</i> ) 3,04
13-H	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 6,37	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 6,34	<i>m</i> 1,87	<i>ddd</i> 2,15	1,26	<i>ddd</i> 2,32
13'-H	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 5,91	<i>m</i> 5,55	<i>m</i> 1,67	<i>ddd</i> 1,75	1,04	<i>ddd</i> 1,89
14-H	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 1,40	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 1,26	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 1,54	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 1,51	0,36	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 1,64
15-H	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 1,59	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 1,60	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 1,76	<i>s</i> ( <i>br</i> ) 1,68	0,56	<i>d</i> 1,77
16-H			<i>ddd</i> 4,77	<i>ddd</i> 4,91	1,1	<i>ddd</i> 4,85
16'-H			<i>ddd</i> 4,66	<i>ddd</i> 4,73	<i>ddd</i> 4,72	<i>ddd</i> 4,67
OAc	<i>s</i> 1,81	<i>s</i> 1,69	<i>s</i> 2,08	<i>s</i> 2,07	2,51	<i>s</i> 2,08
			<i>s</i> 1,84	—		<i>s</i> 1,86

*J*(Hz): 1,2 $\alpha$  = 3; 1,2 $\beta$  = 12; 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$  = 3; 2 $\alpha$ ,2 $\beta$  = 13; 2 $\beta$ ,3 $\alpha$  = 2; 5,6 = 10; 5,15 = 1,3; 6,7 = 7,8 = 10; 8,9 $\alpha$  = 10; 8,9 $\beta$  = 1,5; 9 $\alpha$ ,9 $\beta$  = 13; 13,13' = 13; 13,16 = 4; 13,16' = 9,5; 13',16 = 9; 13,16' = 8; 16,16' = 18.

\* Die übrigen Signale lassen sich nicht zuordnen;

†  $\Delta$ -Werte nach Zusatz von *ca* 0,5 Äquivalenten  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .

ist, das an dem C-Atom steht, das die Acetatgruppe trägt, kann diese nur an C-3 stehen. Da das Signal nur zwei kleine Kopplungen aufweist, muß nach dem Modell eine  $\beta$ -Konfiguration angenommen werden. Die 4,5-*trans*-Konfiguration folgt aus dem relativ geringen Shift des 4-Methylsignals nach Zusatz von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . Für die Stereochemie an der 1,10-Doppelbindung sprechen die beobachteten Kopplungen für 1-H. Für das Vorliegen eines 7,8-*trans*-Lactons spricht auch die CD-Kurve von **5**, wenn man die Geissman-Regel [3] anwendet. Im übrigen ist **2** nicht identisch mit Chamissonindiacetat [4, 5], das sich von **2** nur durch die Konfiguration an C-3 unterscheidet. Die NMR-Spektren unterscheiden sich deutlich, obwohl auch hier kein klares Spektrum zu beobachten ist. **1** ist also ein 3-*epi*-Chamissonin-3(*O*)-acetat.

Das bereits erwähnte Gemisch der Diterpensäuren läßt sich auch nach Überführung in die Methylester nur unvollständig auftrennen. Die unpolareren Anteile ergeben ein Gemisch von drei Estern, die sich nur durch die Acyloxy-Gruppe an C-3 unterscheiden. Die NMR-Daten zeigen, daß es sich um ein Isovalerat, ein Isobutyrat und ein Tiglat handelt (s. Tabelle 2). Sie lassen weiter erkennen, daß dieser Rest offenbar an C-3 an einem Kaurensäure-ähnlichen Molekül stehen dürfte. Zur Klärung haben wir die Ester mit Alanat reduziert. Man erhält dabei ein Diol, das mit Aceton in ein Acetonid übergeführt werden kann. Daraus folgt, daß in der Tat die Acyloxy-Gruppen an C-3 stehen, und zwar wie aus dem Kopplungskonstanten zu entnehmen ist, äquatorial.

Systematische Doppelresonanz-Experimente zeigen weiterhin, daß ein Isokauren-Derivat vorliegt, das eine 9,11- und eine 15,16-Doppelbindung enthält. Derartige Verbindungen sind offenbar noch nicht bekannt, während die 16,17-ungesättigten Isomeren recht

häufig vorkommen. Die optische Rotation macht es wahrscheinlich, daß die absolute Konfiguration die der Ent-Kaurensäure ist. Alles spricht demnach dafür, daß den Naturstoffen die Konstitutionen **7-9** zukommen. Die Säure ohne O-Funktion an C-3 möchten wir Polymniasäure nennen.

Etwas polarer als **10-12** sind zwei weitere, nicht trennbare Ester, bei denen es sich offensichtlich um **17** und **18** handelt, so daß als Naturstoffe **15** und **16** vorliegen. Die  $^1\text{H}$  NMR-Daten von **17** und **18** ähneln denen von **10** und **11**. Es fehlt jedoch ein olefinisches Proton, und das Massenpektrum zeigt, daß eine zusätzliche OH-Gruppe vorhanden ist. Gleichzeitig ist das Signal für 15-H zu höheren Feldern verschoben, da dieses Proton nicht mehr im Deshielding-Bereich der 9,11-Doppelbindung liegt. Da das Signal für 20-H nur wenig verschoben ist, muß die OH-Gruppe *trans*-ständig zur Methylgruppe stehen (s. Tabelle 2). Mit Alanat erhält man offenbar über ein Triol nach Zugabe von Säure zwei isomere Diene, denen wahrscheinlich die Strukturen **19** und **20** zukommen.

Überblickt man die Inhaltsstoffe, so fällt auf, daß sie sich deutlich unterscheiden von denen der bisher untersuchten *Smallanthus*-Arten. Es fehlen die charakteristischen Melampolide, die für die erste Untergruppe der Subtribus typisch zu sein scheint. Die aufgefundenen Diterpene zeigen gewisse Beziehungen zur Gattung *Espeletia*, die neuerdings in mehrere Gattungen aufgeteilt als eigene Subtribus betrachtet wird [6]. Auch dort findet man vereinzelt die recht seltenen Isokauren-Derivate [7]. Normale Kauren-Derivate findet man jedoch vereinzelt auch in den übrigen Gattungen der Subtribus [1] Melampodiinae, während Isokaurensäure auch aus einer *Acanthospermum*-Art isoliert wurde [8], so daß definierte Aussagen über chemotaxonomische Beziehungen sicher noch verfrüht

Tabelle 2.  $^1\text{H}$  NMR-Daten von **10–14** und **17–20** (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard)

	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	$\Delta^*$	<b>14†</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19/20</b>
3 $\beta$ -H	dd 4,60	dd 4,60	dd 4,64	dd 3,43	1,27	dd 3,41	dd 4,58	dd 4,56	dd 3,46
11-H	dd(br) 4,95	dd(br) 4,95	dd(br) 4,96	dd(br) 4,92	0,29	dd(br) 4,95			
12-H	ddd 2,21	ddd 2,21	ddd 2,21	ddd 2,19		ddd 2,19			
12'-H	m 1,9	m 1,9	m 1,9	m 1,9		m 1,9			
13-H	dd(br) 2,45	dd(br) 2,45	dd(br) 2,46	dd(br) 2,45	0,13	dd(br) 2,46	s(br) 2,35		s(br) 2,34
15-H	s(br) 5,69	s(br) 5,69	s(br) 5,69	s(br) 5,70	0,37	s(br) 5,70	s(br) 5,30		s(br) 5,85 5,59
17-H	d 1,71	d 1,71	d 1,72	d 1,72	0,14	d 1,72	d 1,74		s(br) 1,78 1,76
18-H	s 1,25	s 1,25	s 1,25	s 1,22	0,62	s 1,31	s 1,24		s 1,28 1,25
19-H	—	—	—	d 4,27	2,37	d 4,17	—		d 4,39 4,36
19'-H	—	—	—	d(br) 3,62	1,24	d 3,48	—		d 3,57 3,51
20-H	s 1,08	s 1,08	s 1,10	s 0,99	0,38	s 1,10	s 1,02		s 0,91 0,88
OMe	s 3,70	s 3,70	s 3,71	—			s 3,68		—
OCOR	d(br) 2,17‡	qq 2,36‡	qq 6,77§	—			d(br) 2,20‡ m 2,35		—
	d 0,94‡	d 1,13‡	s(br) 1,79	—			d 0,96	d 1,14	—
	d 1,11‡	d(br) 0,77‡							

$J$ (Hz:  $2\alpha,3\beta = 11$ ;  $2\beta,3\beta = 5$ ;  $11,12 = 3$ ;  $12,12' = 17$ ;  $12,13 = 4$ ;  $13,14 = 4$ ;  $15,17 = 1,5$ ; bei **13**:  $19,19' = 11$ ; bei **19/20**:  $8\text{-H}$   $s$ (br) 5,11).

\*  $\Delta$ —Werte nach Zusatz von 0,3 Äquivalenten  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .

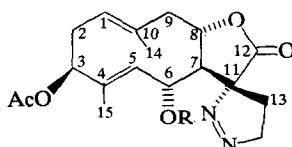
† Acetonid-Methyl: s 1,48, s 1,40.

‡  $J = 7$ .

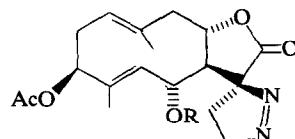
§  $J = 7, 1$ .

sind. Zweifellos müssen weitere Untersuchungen abgewartet werden, da noch zu wenig Material vorliegt, denn gut untersucht ist lediglich die Gattung *Melampodium*. Die Differenzierung der eigentlichen

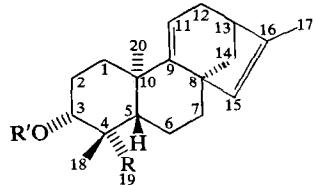
Gattung *Polymnia* von den jetzt der Gattung *Smallanthus* zugeordneten erscheint jedoch auch von chemischer Seite eindeutig zu sein.



**3** R = H



**5** R = H



**7**



**8**



**9**



**10**



**11**



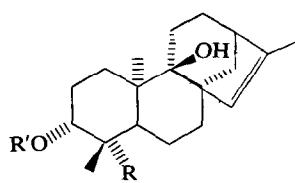
**12**



**13**



**14**



**15**



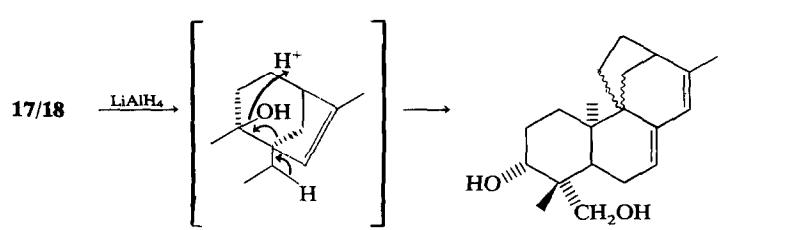
**16**



**17**



**18**



**19/20**

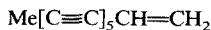
(isomer an C<sub>9</sub>)



**19**



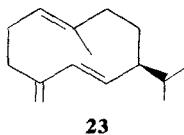
**20**



21



t 22



23

## EXPERIMENTELLES

IR:  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CHCl}_3$ ; MS: 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation:  $\text{CHCl}_3$ ; CD:  $\text{MeCN}$ . Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile (Herbar Nr. RMK 7803) 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 Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen von authentischem Material. 40 g Wurzeln ergaben 1 mg **21** und 0,5 mg **22**, während 200 g oberirdische Teile 15 mg **23**, 50 mg **1** (Ether), 50 mg **7-9** (Ether-Petrol, 1:1; *ca* 10:2:1) und 15 mg **15** und **16** (Ether-Petrol 2:1; *ca* 4:1) (**7-9** und **15-16** wurden mit Diazomethan verestert und als Methylester durch mehrfache DC gereinigt).

**Polymnioid** (**1**). Farblose Kristalle aus Ether, Schmp. 159°. IR( $\text{CHCl}_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ : 3620 (OH), 1765 ( $\gamma$ -Lacton) 1745, 1240 (OAc). MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 306.147 (4%) ( $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5$ );  $-\text{AcOH}$  246(12); 246- $\text{H}_2\text{O}$  228(8); 228- $-\text{Me}$  213(5);  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (71);  $\text{MeCO}^+$  43 (100).

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589\ 578\ 546\ 436\ \text{nm}}{-2.3 - 2.7 - 4.0 - 18.4} (c = 0.99).$$

10 mg **1** in 0,5 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  erwärmte man unter Zusatz von 20 mg 4-Pyrrolidinopyridin 2 hr auf 70°. Nach DC (Ether) erhielt man 8 mg **2**, farblose Kristalle aus Ether, Schmp. 166°. IR  $\text{cm}^{-1}$ : 1765 ( $\gamma$ -Lacton), 1745, 1260 (OAc). MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 348.157 (4%) ( $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6$ );  $-\text{Keten}$  306(2); 306- $\text{AcOH}$  246(31); 246- $\text{H}_2\text{O}$  228(78); 100.052 (91) ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ); 100- $\text{H}_2\text{O}$  82(100).

10 mg **1** in 1 ml Ether- $\text{CHCl}_3$ , 1:1 versetzte man mit etherischer Diazomethan-Lösung. Nach 15 min wurde eingedampft und durch DC (Ether) getrennt. Man erhielt 6 mg **5** und 3 mg **3**. **3**: Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3620 (OH), 1785 ( $\gamma$ -Lacton), 1750, 1250 (OAc). MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 348,169 (1%) ( $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$ ). **5**: Farblose Kristalle aus Ether-Petrol, Schmp. 110°, MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 348,169(1%) ( $\text{C}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ );  $-\text{N}_2$  320(1,5); 320- $\text{Keten}$  278(6); 320- $\text{AcOH}$  260(7); 260- $\text{H}_2\text{O}$  242(7);  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2^{+}$  100(100). IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3620(OH), 1780 ( $\gamma$ -Lacton), 1740, 1260 (OAc). CD( $\text{MeCN}$ ):  $\epsilon_{326} - 17,2$ ,  $\epsilon_{243} - 2,3$ . 8 mg **2** wurden wie oben mit Diazomethan umgesetzt. Nach DC(Ether) erhielt man 3 mg **6** und 2 mg **4**. **4**: Farbloses, zähes Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 1787 ( $\gamma$ -Lacton), 1750, 1240 (OAc). **6**: Farbloses, zähes Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 1780 ( $\gamma$ -Lacton), 1745 (OAc). MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 390,179 (0,5%) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$ );  $-\text{N}_2$  362(0,5); 362- $\text{Keten}$  320(5); 320- $\text{H}_2\text{O}$  302 (1,5); 320- $\text{AcOH}$  260(18); 320- $\text{H}_2\text{O}$  302 (31); 302- $-\text{Me}$  287(25);  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2^{+}$  100 (66);  $\text{MeCO}^+$  43 (100).

**3 $\alpha$ -Isovaleryloxy- bzw. isobutyryloxy-polymniiasäuremethyl-ester** (**10** und **11**). Farbloses, nicht getrenntes, öliges

Gemisch, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 1740 ( $\text{CO}_2\text{R}$ ), 3040, 840 ( $\text{C}=\text{CH}$ ). MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 414,277 (60%) und 400,261 (19%) ( $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_4$  bzw.  $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_4$ );  $-\text{RCO}_2\text{H}$  312 (12); 312- $-\text{Me}$  297 (100);  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$  85 (78);  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$  71 (27); 85- $\text{CO}$  57 (81). 5 mg **10** und **11** in 1 ml absol. Ether versetzte man mit 10 mg  $\text{LiAlH}_4$ . Nach 5 min Stehen bei RT wurde mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt. Man erhielt 3 mg **13**, farblose Kristalle aus Ether-Petrol, Schmp. 72°. IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3640 (OH), 3040, 840 ( $\text{C}=\text{CH}$ ).

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589\ 578\ 546\ 436\ \text{nm}}{-43.5 - 44.8 - 51.7 - 100.0} (c = 0.23).$$

MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 302,225 (81%) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ );  $-\text{H}_2\text{O}$  284 (10); 284- $-\text{Me}$  269 (28); 269- $\text{H}_2\text{O}$  251 (19);  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  41 (100).

5 mg **13** in 1 ml Aceton versetzte man mit 10 mg *p*-Toluolsulfinsäure. Nach 3 hr Stehen bei RT wurde neutralisiert. Nach DC (Ether-Petrol, 1:1) erhielt man 1,5 mg **14**, farbloses, zähes Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3040, 845 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 1375, 1365, 1100 (Acetonid). MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 342,256 (61%) ( $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_2$ );  $-\text{Me}$  327 (15);  $-\text{Me}_2\text{CO}$  284 (18); 284- $-\text{Me}$  269 (24);  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  41 (100).

**3 $\alpha$ -Tiglinoyloxy-polymniiasäuremethylester** (**12**). Farbloses Öl, nicht völlig frei von **10** und **11**, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 1740 ( $\text{CO}_2\text{R}$ ), 1725, 1650 ( $\text{C}=\text{C CO}_2\text{R}$ ). MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 412,261 (45%) ( $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_4$ );  $-\text{RCO}_2\text{H}$  312 (15); 312- $-\text{Me}$  297 (100);  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$  83 (72).

**3 $\alpha$ -Isovaleryloxy- bzw. isobutyryloxy-9 $\beta$ -hydroxy-9,11-dihydropolymnia-säuremethylester** (**17** und **18**). Nicht getrenntes, öliges Gemisch, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3605 (OH), 1735 ( $\text{CO}_2\text{R}$ ). MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 432,288 (11%) ( $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_5$ ) bzw. 418,272 (2%) ( $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_5$ );  $-\text{RCO}_2\text{H}$  330 (17); 330- $-\text{MeOH}$  298 (29);  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$  85 (30);  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$  71 (69); 85- $\text{CO}$  57 (200). 5 mg **17** und **18** in 1 ml Ether reduzierte man mit 20 mg  $\text{LiAlH}_4$  1 hr bei RT. Nach Zugabe von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nahm man in Ether auf und reinigte durch DC (Ether). Man erhielt 2 mg **19** und **20** als nicht trennbares, kristallisiertes Gemisch, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3620 (OH), 1610 ( $\text{C}=\text{C}$ ). MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 302,225 (20%) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ );  $-\text{H}_2\text{O}$  284 (14);  $-\text{CO}$  274 (25); 284- $-\text{CO}_2\text{OH}$  253 (15);  $\text{C}_9\text{H}_{10}^+$  118 (100).

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

## LITERATUR

- Bohlmann, F., Jakupovic, J., Zdero, C., King, R. M. und Robinson, H. (1979) *Phytochemistry* **18**, 625.
- Herz, W. und Bhat, S. V. (1970) *J. Org. Chem.* **35**, 2105.
- Stöcklin, W., Waddell, T. G. und Geissman, T. A. (1970) *Tetrahedron* **26**, 2397.
- L'Homme, M. F., Geissman, T. A., Yoshioka, H., Porter, T. H., Renold, W. und Mabry, T. J. (1969) *Tetrahedron Letters* 3161.
- Geissman, T. A., Turley, R. J. und Murayama, S. (1966) *J. Org. Chem.* **31**, 2269.
- Cuatrecasas, J. (1976) *Phytologia* **35**, 43.
- Usobilaga, A. und Morales, A. M. (1972) *Phytochemistry* **11**, 1856.
- Usobilaga, A. und Morales, A. M. (1970) *Rev. Latinoam. Quim.* **1**, 128.