

NEUE SESQUITERPENLACTONE UND NEROLIDOL-DERIVATE AUS URGINIA-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

(Eingegangen am 8. Juni 1979)

Key Word Index—*Ursinia anethoides*; *U. alpina*; *U. serrata*; *U. calenduliflora*; Compositae; new germacranolide; new eudesmanolide; new nerolidol derivatives.

Abstract—The aerial parts of *U. anethoides* afforded, in addition to new nerolidol derivatives, a new germacranolide. The structure could only be elucidated by formation of the corresponding pyrazoline derivative and by comparison of the ¹H NMR data with those of similar pyrazolines. The aerial parts of *U. alpina* also contain a new nerolidol derivative and, in addition to the known 9β-hydroxycostunolide, a new eudesmanolide. The roots of all species contain furanesesquiterpenes, which are also present in related genera.

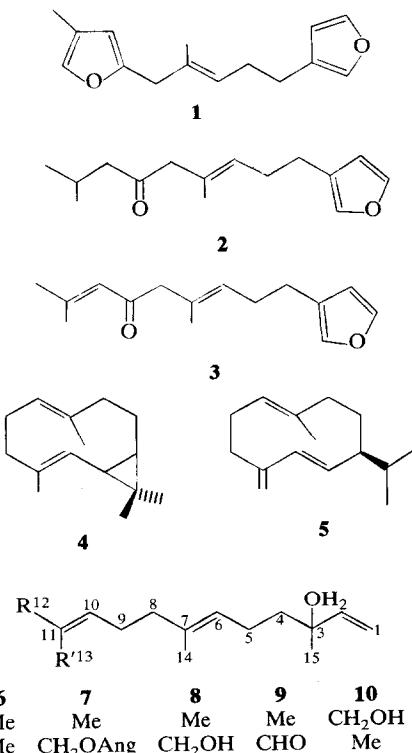
EINLEITUNG

Die Eingruppierung der südafrikanischen Gattung *Ursinia* hat immer wieder Probleme aufgeworfen. Neuerdings tendiert man mehr und mehr dazu, daß diese Gattung in die Tribus Anthemideae und nicht in die Tribus Arcthotideae gehört [1, 2]. Die bisher isolierten Furanesesquiterpene vom Typ 1 zeigen ebenfalls eine nahe Verwandtschaft zu einigen anderen Gattungen dieser Tribus, die alle in Südafrika heimisch sind, wie *Lasiospermum*, *Stilpnothytum*, *Athanasia*, *Peyrousea*, *Asaemia*, *Eumorphia*, *Gymnopentzia* und *Phymaspernum* [3]. Einen Übergang zu typischen Vertretern der Tribus Anthemideae bildet *Athanasia*, deren Vertreter teilweise sehr ähnliche Verbindungen wie *Pentzia*-Arten enthalten, die wiederum nahe Beziehungen zu den Gattungen des *Chrysanthemum*-Komplexes und *Matricaria* erkennen lassen [4]. Wir haben jetzt *Ursinia anethoides* N. E. Br. näher untersucht. Diese Art enthält ebenfalls das typische Furanesquiterpen 1, außerdem aber auch Nerolidol-Derivate und Desacetoxy-ursinol B. Aus *U. alpina* wird ein weiteres Nerolidol-Derivat und ein Eudesmanolid isoliert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die oberirdischen Teile von *U. anethoides* enthalten neben Bicyclogermacren (4) und Nerolidol (6) zwei Derivate von 6, das Angelicat 7 sowie den entsprechenden Alkohol 8. Die Alanat-Reduktion von 7 gibt den Alkohol 8, der mit Mangandioxid den Aldehyd 9 liefert. Die ¹H-NMR-Spektren (s. Tabelle 1)

zeigen klar, daß die O-Funktion an C-13 steht. Charakteristisch ist vor allem der Shift von 9-H beim Übergang von 8 in 9, während die Lage des Signals von 10-H kein sicheres Kriterium ist. Charakteristisch ist allerdings auch die Signallage des Aldehydprotons, bei umgekehrter Konfiguration liegt dieses Signal bei ca 0,5 ppm höherem Feld.



* 243. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 242. Mitt.: Bohlmann, F. und Ziesche, J. (1980) *Phytochemistry* 19, 71.

Tabelle 1. ^1H NMR-Daten von **7–11** (270 MHz, CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

	7	8	9	10	11
1 <i>t</i> -H	<i>dd</i> 5,21	<i>dd</i> 5,20	<i>dd</i> 5,22	<i>dd</i> 5,18	<i>dd</i> 5,22
1 <i>c</i> -H	<i>dd</i> 5,06	<i>dd</i> 5,06	<i>dd</i> 5,08	<i>dd</i> 5,08	<i>dd</i> 5,07
2-H	<i>dd</i> 5,97	<i>dd</i> 5,90	<i>dd</i> 5,92	<i>dd</i> 5,87	<i>dd</i> 5,92
4-H	<i>m</i> 1,57	<i>m</i> 1,60	<i>m</i> 1,66	<i>m</i> 1,60	<i>m</i> 1,57
5-H	<i>m</i> 2,00	<i>dt(br)</i> 2,02	<i>m</i> 2,04	<i>m</i> 2,1	<i>m</i> 2,06
6-H	<i>tq</i> 5,14	<i>tq</i> 5,14	<i>tq</i> 5,18	<i>tq</i> 5,21	<i>tq</i> 5,19
8-H	<i>t(br)</i> 2,00	<i>t(br)</i> 2,00	<i>t(br)</i> 2,15	<i>m</i> 2,1	<i>t(br)</i> 2,17
9-H	<i>dt(br)</i> 2,19	<i>dt(br)</i> 2,15	<i>dt(br)</i> 2,66	<i>dt(br)</i> 2,18	<i>dt(br)</i> 2,46
10-H	<i>tq</i> 5,37	<i>tq</i> 5,25	<i>tq</i> 6,49	<i>tq</i> 5,30	<i>tq</i> 6,46
12-H	<i>dt</i> 1,77	<i>dt</i> 1,79	<i>dt</i> 1,78	<i>s(br)</i> 3,97	<i>s</i> 9,39
13-H	<i>s(br)</i> 4,66	<i>s(br)</i> 4,10	<i>s</i> 10,11	<i>s(br)</i> 1,68	<i>d(br)</i> 1,75
14-H	<i>s(br)</i> 1,59	<i>s(br)</i> 1,59	<i>s(br)</i> 1,62	<i>s(br)</i> 1,60	<i>s(br)</i> 1,64
15-H	<i>s</i> 1,29	<i>s</i> 1,27	<i>s</i> 1,29	<i>s</i> 1,24	<i>s</i> 1,29
OCOR	<i>qq</i> 6,06	—	—	—	—
	<i>dq</i> 1,99				
	<i>dq</i> 1,90				

J(Hz); 1*t*, 1*c* = 1,2; 1*t*, 2 = 17; 1*c*, 2 = 11; 5,6 = 7; 8, 9 = 7,5; 9, 10 = 8; 9, 12 = 10, 12 = 1,5; OAng: 3', 4' = 7; 3', 5' = 4', 5' = 1,5.

Die polaren Anteile liefern schließlich noch eine kristallisierte Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7$. Allerdings beobachtet man im Massenspektrum unter EI-Bedingungen nur das $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ -Fragment und erst bei Cl-Bedingungen mit Isobutan als Stoßgas ist das $\text{M} + 1$ -Ion zu beobachten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt eindeutig, daß ein Methylenlacton vorliegt (s. Tabelle 2). Das Spektrum ist jedoch so unscharf, daß weitere Details über die Struktur kaum erkennbar sind. Bei 77° in Deuteriobenzol beobachtet man vier Methylsingulets und ein Methyl-dublett, jedoch sind die Singale immer noch sehr unscharf, so daß keine Interpretation möglich ist. Das Massenspektrum läßt jedoch vermuten, daß ein Lacton mit nur einem Esterrest vorliegt, da als starker Peak *m/e* 230 ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$) zu beobachten ist. Das bedeutet, daß offenbar ein monosubstituiertes Germacranolid vorliegt, was auch im Einklang mit dem unscharfen NMR-Spektrum stehen würde. Da sowohl das MS als auch das IR-Spektrum das Vorliegen eines Acetats vermuten läßt, muß ein Esterrest vorliegen, der diese Acetatgruppe enthält. Nach der Summenformel muß diesem Rest die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ zukommen, was zusammen mit dem NMR-Spektrum vermuten läßt, daß ein 2-Hydroxy-3-acetoxy-2-methylbuttersäureester vorliegt. Entsprechend beobachtet man im Massenspektrum die Abspaltung von Vinylacetat, was als McLafferty-Spaltung zu interpretieren sein dürfte. Anschließend erfolgt Abspaltung von HOOCCH(OH)Me . Um jedoch die Position des Restes und die Stereochemie des Moleküls zu klären, mußte nach einem Weg gesucht werden, ein klares NMR-Spektrum zu erhalten. Wie bereits bei 8,12-Germacranoliden beobachtet [5–7], eignet sich auch hier die 1,3-dipolare Addition von Diazomethan hervorragend. Man erhält in diesem Falle nur ein Pyrazolin-Derivat, dessen ^1H NMR-Spektrum klar interpretierbar ist, wenn man Doppelresonanz-Experimente zu Hilfe nimmt und

zum Vergleich analoge Pyrazolin-Derivate heranzieht. Alle Daten sprechen für das Vorliegen des Germacranolids **12**, das mit Diazomethan das Addukt **13** liefert. Modell-Betrachtungen lassen vermuten, daß eine Konformation vorliegt, bei der das 6-H in den Deshielding-Bereich der Azogruppe gelangt. Die Kopplungen für 6-H sind nicht vereinbar mit einem $1(10)E,4E$ -Germacradien-6- β H,7- α H-6,1-olid ($J_{5,6} = 11$ und $J_{6,7} = 5,5$). Die letzte Kopplung ist zwar deutlich größer als bei bekannten Heliangoliden, das Modell von **13** zeigt jedoch, daß die auftretenden Winkel durchaus mit dieser Kopplung vereinbar wären. Da die Kopplung $J_{7,8}$ nicht zu beobachten ist, muß der entsprechende Winkel zwischen den beiden Wasserstoffen annähernd 90° betragen, was nur mit einer 8 β -Stellung des Esterrestes vereinbar ist. Die Kopplung $J_{6,7}$ läßt vermuten, daß ein *cis*-Lacton vorliegt, wie es auch bei den Ursinoliden A–C angenommen wird [8, 9]. Zur Sicherung dieser Annahme

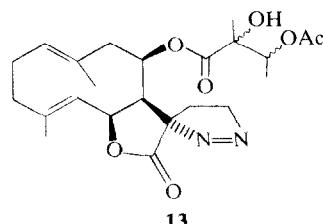
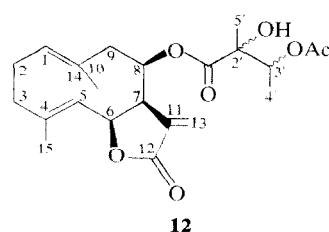


Tabelle 2. ^1H NMR-Daten von **12–16** (270 MHz)

	12 (CDCl_3)	C_6D_6 77°	13 (CDCl_3)	14 (CDCl_3)	15 (CDCl_3)	16 (CDCl_3)
1-H	<i>m</i> 4,98		<i>m</i> 4,82	<i>dd</i> (<i>br</i>) 5,13	<i>dd</i> (<i>br</i>) 5,29	<i>m</i> 5,28
2,3-H	<i>m</i> 2,3–2,0			<i>m</i> 2,4–2,2	$\left\{ \begin{array}{l} m 2,52 \\ m 2,26 \\ m 2,1 \end{array} \right.$	<i>m</i> 2,35
5-H	$\left\{ \begin{array}{l} m 5,35 \\ m 6,15 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} m 5,3–5,1 \\ m 5,3–5,1 \end{array} \right.$		<i>d</i> (<i>br</i>) 5,46	<i>d</i> (<i>br</i>) 5,55	<i>d</i> (<i>br</i>) 6,16
7-H	<i>m</i> 3,42		<i>m</i> 2,88	<i>dd</i> 6,27	<i>d</i> (<i>br</i>) 6,37	<i>d</i> (<i>br</i>) 6,23
8-H	<i>m</i> 5,35		<i>m</i> 5,3–5,1	<i>dd</i> 5,27	<i>d</i> 5,20	<i>dd</i> 5,20
9 α -H	<i>d</i> (<i>br</i>) 2,73			<i>d</i> (<i>br</i>) 2,65	<i>dd</i> 2,29	<i>dd</i> 2,36
9 β -H	<i>dd</i> 2,39		<i>dd</i> 2,64	<i>dd</i> 2,27	<i>dd</i> 2,73	<i>dd</i> 2,76
13-H	<i>d</i> 6,40	$\left\{ \begin{array}{l} s(br) 6,28 \\ s(br) 6,28 \end{array} \right.$		<i>m</i> 2,24	<i>ddd</i> 2,01	<i>ddd</i> 1,99
13'-H	<i>d</i> 5,78			<i>m</i> 1,60	<i>m</i> 1,60	<i>m</i> 1,55
14-H	<i>s(br)</i> 1,44		<i>s(br)</i> 1,09	<i>d</i> 1,49	<i>s(br)</i> 1,81	<i>s(br)</i> 1,83
15-H	<i>s(br)</i> 1,75		<i>s(br)</i> 1,34	<i>d</i> 1,83	<i>s(br)</i> 4,20	$\left\{ \begin{array}{l} s(br) 1,92 \\ d(br) 4,45 \\ d(br) 4,15 \end{array} \right.$
16-H	—			<i>ddd</i> 4,99	<i>ddd</i> 4,87	<i>ddd</i> 4,86
16'-H	—			<i>ddd</i> 4,62	<i>ddd</i> 4,63	<i>ddd</i> 4,64
OCOR	<i>s(br)</i> 1,40		<i>s(br)</i> 1,28	<i>s</i> 1,40	<i>tq</i> 6,84	<i>t(br)</i> 6,77
	<i>d(br)</i> 1,18		<i>d</i> 1,18	<i>d</i> 1,27	<i>dt</i> 1,84	<i>dt</i> 1,88
	<i>m</i> 5,3		<i>q</i> 5,12	<i>q</i> 5,01	<i>d(br)</i> 4,37	<i>d(br)</i> 4,74
OAc	<i>s(br)</i> 2,03		<i>s(br)</i> 1,86	<i>s</i> 2,06	—	<i>s</i> 2,14
						<i>s(br)</i> 1,84
						<i>s</i> 2,08

J (Hz): bei **12**: 7,13 = 2,5; 7,13' = 2; 8 α , 9 α = 3; 8 α , 9 β ~ 4,5; 9 α , 9 β = 15; 3', 4' = 6; bei **13**: 1, 2 = 8,5; 1, 2' = 6; 5, 6 = 11; 5, 15 = 1,3; 6, 7 = 5,5; 8, 9 α = 1,5; 8, 9 β = 5; 9 α , 9 β = 15; 13, 16 = 13', 16' = 9; 13', 16 = 3,5; 13', 16' = 9,5; 16, 16' = 18; 3', 4' = 6,5; bei **14**: 5,6 = 11; bei **15**: 5,6 = 10; bei **16**: 5,6 = 6,7 = 10.

haben wir die Pyrazoline **14–16** aus den entsprechenden Lactonen [10] dargestellt und ihre ^1H NMR-Daten mit denen von **13** verglichen (s. Tabelle 2). Bei dem Heliangolid-Derivat **14** ist nach wie vor $J_{6,7}$ sehr klein, während sie bei **16** wie üblich 10 Hz beträgt. Bei **15** ist $J_{6,7}$ ebenfalls klein, jedoch ist hier, wahrscheinlich durch den Einfluß der 3-Acetoxygruppe, ein deutlicher Shift des Signals für 5-H zu tieferen Feldern zu beobachten. Offenbar reagiert **12** mit Diazomethan von der α -Seite, während bei den Modellsubstanzen der Angriff von der β -Seite erfolgt, da in allen Fällen das Signal für 6-H durch den Deshielding-Effekt der Azogruppe zu tieferen Feldern verschoben wird. Demnach handelt es sich bei dem neuen Lacton offensichtlich um 3-Desacetoxy-ursinol B. Die ^1H NMR-Spektren ähneln sich, jedoch liegt beim Ursinol B schon bei Raumtemperatur eine klare Konformation vor, was, wie in ähnlichen Fällen, durch die zusätzlich stabilisierende Acetoxygruppe an C-3 hervorgerufen wird.

Die oberirdischen Teile von *Ursinia serrata* Spreng. enthalten neben **4** und **7** auch Germacren D (**5**). Die Wurzeln liefern wiederum **1** sowie **2** und **3**, während die von *U. calenduliflora* Benth. et Hook. nur **1** ergeben. Auch die Wurzeln von *U. alpina* N. E. Br. enthalten **1**, während die oberirischen Teile ein weiteres Nerolidol-Derivat enthalten, bei dem es sich offensichtlich um **10**, ein Isomeres von **8**, handelt. Entsprechend erhält man mit Mangandioxid den Aldehyd **11**. Die ^1H NMR-Daten bestätigen die Strukturen (s. Tabelle 1) und damit erneut die von **8**.

Bemerkenswert ist die praktisch gleiche Lage des Signals für 10-H in den beiden Aldehyden.

Neben **10** isoliert man ein Lacton mit der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$, dem offensichtlich die Konstitution **18** zukommt. Das ^1H NMR-Spektrum (s. Tabelle 3) zeigt sofort, daß ein Eudesmanolid mit einem *cis*-8,12-Lacton vorliegt. Charakteristisch für derartige Lactone ist die Signallage für 8-H und die Größe der vicinalen Kopplungen sowie die kleinen Kopplungen für $J_{7,13}$. Doppelresonanz-Experimente und Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Shift-Reagenz erlauben eine eindeutige Zuordnung aller Signale, während die beobachteten Kopplungen die Stereochemie ergeben.

Die Signale bei 5,93 und 5,86 sind zweifellos vicinalen olefinischen Protonen zuzuordnen. Das zweite Signal koppelt mit einem Dublett bei 2,97 ($J = 2,5$), das einem Epoxid-Proton zuzuordnen sein dürfte. Entsprechend beobachtet man ein tiefliegendes

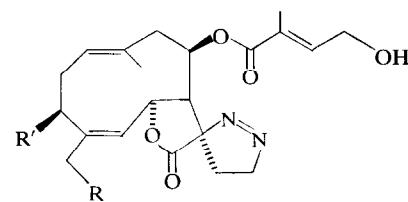
**14** $\text{R} = \text{OH}$, $\text{R}' = \text{H}$ **15** $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{OAc}$ **16** $\text{R} = \text{OH}$, $\text{R}' = \text{H}$ (4.5 *trans*)

Tabelle 3. ^1H NMR-Daten von **18** (270 MHz, CDCl_3)

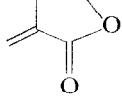
	18	Δ^*
1-H	<i>d</i> 5,93	0,41
2-H	<i>dd</i> 5,86	0,61
3-H	<i>d</i> 2,97	1,63
5α -H	<i>dd</i> 1,77	0,76
6α -H	<i>ddd</i> 2,09	0,45
6β -H	<i>ddd</i> 1,47	0,56
7α -H	<i>ddd(br)</i> 2,99	0,34
8α -H	<i>ddd</i> 4,47	0,29
9α -H	<i>dd</i> 1,56	0,44
9β -H	<i>dd</i> 2,23	0,70
13-H	<i>d</i> 6,30	0,30
13'-H	<i>d</i> 5,64	0,11
14-H	<i>s</i> 1,12	0,47
15-H	<i>s</i> 1,34	0,78

$J(\text{Hz})$: 1, 2 = 10; 2, 3 = 2,5; 5 α , 6 α = 3; 5 α , 6 β = 15; 6 α , 6 β = 13; 6 α , 7 α = 7; 6 β , 7 α = 11,5; 7 α , 8 α = 5; 7 α , 13 = 7 α , 13' = 1; 8 α , 9 α = 5; 8 α , 9 β = 1,5; 9 α , 9 β = 15.

Methylsingulett bei 1,34, das offenbar der Methylgruppe an C-4 entsprechen muss, da es nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ stark zu tieferen Feldern verschoben wird. Da das Signal bei 5,93 keinen weiteren Kopplungspartner besitzt, muss das olefinische C-Atom von einem quartären C-Atom flankiert sein. Die klar zuzuordnenden Signale der Lactonring-Protonen zeigen vicinale Kopplungen mit jeweils zwei Protonen, von denen zwei mit dem *dd* 1,77 vicinal koppeln ($J = 15$ und 3), das demnach 5α -H sein dürfte. Daraus

folgen die Sequenzen $+\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CMe}+$, und

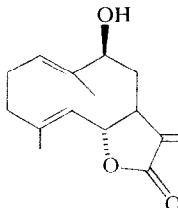
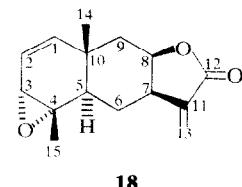
$-\text{CHCH}_2\text{CH}-\text{CHCH}_2-$, die nur mit einem Eudes-



manolid vereinbar sind.

Die α -Konfiguration des Epoxid-Ringes ist aus dem relativ großen $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Shift für 5α -H zu schließen, die bei umgekehrter Anordnung nicht verständlich wäre. Die Kopplungen $J_{8\alpha,9\alpha}$ und $J_{8\alpha,9\beta}$ lassen auch die Konformationen festlegen. Modell-Betrachtungen zeigen, daß sie der des Alantolactons entspricht. Dadurch gelangt die 10-Methylgruppe in den Deshielding-Bereich der Lactongruppe und dadurch beobachtet man relativ starke $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Shift für die Signale von 6β - und 14-H. Wir möchten **18** Ursinapinolid nennen. Weiterhin isoliert man das 9β -Hydroxycostunolid (= Haageanolid) **17**, das kürzlich sowohl aus einer *Inula*- als auch einer *Zinnia*-Art isoliert wurde [6].

Überblickt man die bisher aus *Ursinia*-Arten isolierten Inhaltsstoffe, so erkennt man, daß offenbar Furanesquiterpene vom Typ **1** charakteristisch sind

**17****18**

(Bornowski, H., persönliche Mitteilung), die bisher aus allen untersuchten Arten isoliert werden konnten. Daneben sind bisher nur Herniarin [11, 12], Flavone [13] und drei Germacranolide [8, 9] isoliert worden. Die jetzt aufgefundenen Nerolidol-Derivate deuten auf die verwandschaftlichen Beziehungen zu den typischen Gattungen der Tribus Anthemideae hin. Das völlige Fehlen von Acetylenverbindungen ist jedoch für eine Gattung dieser Tribus bemerkenswert. Das gilt jedoch auch für die in der Einleitung genannten Gattungen, die somit doch zusammen mit *Ursinia* eine Sonderstellung in der Tribus einnehmen. Alle diese Gattungen sind nur in Südafrika heimisch. Es wird vorgeschlagen, *Ursinia* als neue Tribus Ursinieae zu führen [14]. Zweifellos muß dann jedoch geprüft werden, wie weit die oben erwähnten Gattungen in diese Tribus einzuordnen wären, was aufgrund der Inhaltsstoffe naheliegend wäre. Wie erwähnt bildet die Gattung *Athanasia* ein Übergangsglied zur Tribus Anthemideae, so daß die neue Tribus zweifellos in sehr enger Beziehung zur Tribus Anthemideae stehen würde.

EXPERIMENTELLES

IR CCl_4 ; MS 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: CHCl_3 . Die frisch 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 mehrfache DC (Si gel GF 254). Bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektrum mit denen von authentischem Material.

Ursinia anethoides (Herbar Nr. 78/948, angezogen aus Samen vom Botanischen Garten Warschau). 150 g Wurzeln ergaben 5 mg **1**, während 1 kg oberirdische Teile 2 mg **4**, 3 mg **6**, 10 mg **7** (Ether-Petrol, 1:3), 10 mg **8** (Ether-Petrol, 3:1) und 8 mg **2** (Ether) lieferten.

Ursinia serrata (Herbar Nr. 78/989). 30 g Wurzeln ergaben 1 mg **1**, 1 mg **2** und 3 mg **3**, während 100 g oberirdische Teile 5 mg **4**, 2 mg **5** und 4 mg **7** lieferten.

Ursinia calenduliflora (Herbar Nr. 77/17). 320 g Wurzeln ergaben 50 mg **1**.

Ursinia alpina (Herbar Nr. 77/157). 5 g Wurzeln ergaben 5 mg **1** und 10 g oberirdische Teile 5 mg **18** (Ether-Petrol, 3:1), 3 mg **17** und 5 mg **10** (Ether-Petrol, 1:1).

13-Angeloyloxy-nerolidol (**7**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3620 (OH), 1720, 1650 ($\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$), 3090, 920 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). MS: M^+ *m/e* 320 (0.5%); $-\text{H}_2\text{O}$ 302, 225 (5) $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$; 302— $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 202 (21); 202— ${}^3\text{Me}$ 187 (19); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); 83—CO 55 (68). 10 mg **7** in 2 ml absol. Ether versetze man mit 20 mg LiAlH_4 . Nach 30 min zersetzte man mit verd. H_2SO_4 , nahm in Ether auf und reinigte durch DC (Ether-Petrol, 1:1). Man erhielt 5 mg **8**, identisch mit dem Naturstoff.

13-Hydroxynerolidol (**8**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3620

(OH), 920 (CH=CH₂). 10 mg **5** in 2 ml Ether rührte man 1 hr mit 100 mg MnO₂. Nach DC (Ether-Petrol, 1:3) erhielt man 5 mg **6**, farbloses Öl, IR cm⁻¹: 3620 (OH), 2740, 1680 (C=C-CHO), 3090, 925 (CH=CH₂). MS: M⁺ m/e 236, 177 (18%) (C₁₅H₂₄O₂); -H₂O 218 (3); C₄H₇O⁺ 71 (100).

12-Hydroxynerolidol (10). Farbloses Öl, IR cm⁻¹: 3620 (OH), 920 (CH=CH₂). 2 mg **10** in 2 ml Ether rührte man 1 hr mit 25 mg MnO₂. Nach DC (Ether-Petrol, 1:1) erhielt man 1,5 mg **11**, farbloses Öl, IR cm⁻¹: 1720, 1690, 1650 (C=C-CHO); 925 (CH=CH₂). MS: M⁺ m/e 236, 177 (3%) (C₁₅H₁₈O₃); -H₂O 218 (3); -CO 208 (5); 218-¹Me 203 (6); 218-¹CHO 189 (5); H₂C=CH-C(Me)=OH 71 (100).

3-Desacetoxy-ursinolid B (12). Farblose Kristalle aus Ether-Petrol, Schmp. 119°. IR cm⁻¹: 3530 (OH, brückengebunden), 1773, 1660 (γ -Methylenlacton), 1742 (CO₂R). MS: M⁺ m/e -; -H₂O 388, 199 (1%) (C₂₂H₃₀O₇); -H₂C=CHOAc 320 (3,5) (McLafferty); 320 -HO₂CCH(OH)Me 230 (68); 230-¹Me 215 (30); MeCO⁺ 43 (100); Cl (Isobutan als Stoßgas); M+1 407 (6%); -H₂O 398 (100); -RCO₂H 231 (24).

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589}{-166,9} \quad \frac{578}{-173,9} \quad \frac{546}{-201,4} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-370,4} \quad (c = 0,71).$$

CD(MeCN): $\varepsilon_{325} - 13,4$; $\varepsilon_{218} - 35,2$. 5 mg **12** versetzte man mit überschüssigem Diazomethan in Ether. Nach 5 min Stehen bei RT wurde eingedampft und durch DC (Ether-Petrol, 3:1) gereinigt. Man erhielt 3 mg **13**, farblose Kristalle aus Ether, Schmp. (Zers.) 119°, ¹H NMR s. Tabelle 2.

Pyrozoline 14-16. Je 5 mg der entsprechenden Lactone [10] wurden wie oben 5 min mit Diazomethan umgesetzt. Man reinigte durch DC (Ether-MeOH 100:1), ¹H NMR s. Tabelle 2. **14:** CD (MeCN): $\varepsilon_{323} - 12,0$; $\varepsilon_{220} - 31,2$.

Ursialpinolid (18). Farblose Kristalle aus Ether-Petrol, Schmp. 165°. IR cm⁻¹: 1760, 1666 (Methylenlacton), 1260, 1150, 1128, 970, 875, 850. MS: M⁺ m/e 246, 125 (20%) (C₁₅H₁₈O₃); -¹Me 231 (34); -CO₂ 204 (11); C₅H₆O⁺ 82 (100).

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Frau Dr. O. Hill-

iard, University of Natal, für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung von Pflanzenmaterial und Dr. M. Holub für das Vergleichsspektrum von Ursinolid B.

LITERATUR

1. Heywood, V. H. und Humphries, C. J. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. und Turner, B. L., eds.) Academic Press, London.
2. Robinson, H., Bohlmann, F. und King, R. M. (1979) *Phytologia* **41**, 387.
3. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1155; dort weitere Lit.
4. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
5. Tori, K., Horibe, I., Kuriyama, K., Toda, H. und Takedo, K. (1971) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1393.
6. Tori, K., Horibe, I., Tamura, Y., Kuriyama, K., Toda, H. und Takedo, K. (1976) *Tetrahedron Letters* 387.
7. Stöcklin, W., Waddell, T. G. und Geissman, T. A. (1970) *Tetrahedron* **26**, 2397.
8. Grabarczyk, H. (1973) *Pol. J. Pharmacol. Pharm.* **25**, 469.
9. Holub, M. (1977) Symposium in Varennia.
10. **14** wurde aus 15-Hydroxy-8 β -[4-tiglinoyloxy]-4Z-costunolid und **16** aus dem entsprechenden 4E-Isomeren (Bohlmann, F., Mahanta, P. K., Suwita, A., Suwita, Ant., Natu, A. A., Zdero, C., Dorner, W., Ehlers, D. und Grenz, M. (1977) *Phytochemistry* **16**, 1973), während **15** aus 3 β -Acetoxy-8 β -[4-hydroxytiglinoyloxy]-4Z-costunolid (Bohlmann, F. und Dutta, L. (1979) *Phytochemistry* **18**, 847) erhalten wurde.
11. Kiesel, W. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1059.
12. Bohlmann, F., Mahanta, P. K., Jakupovic, J., Rastogi, R. C. und Natu, A. A. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1165.
13. Greger, H. (1969) *Naturwissenschaften* **56**, 467.
14. Robinson, H. und Brettell, R. D. (1973) *Phytologia* **26**, 76.