

EXPERIMENTELLES

Die lufttrocken zerkleinerten Wurzeln (Herbar Nr. 106-77K) wurden mit Ether-Petrol, 1:2 extrahiert und der erhaltene Extrakt zunächst durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel GF 254) getrennt, wobei **3-5** erst an AgNO₃ imprägnierten Si gel trennbar waren. 50 g Wurzeln ergaben 90 mg **1**, 50 mg **2**, 85 mg **3**, 70 mg **4**, 30 mg **5**, 100 mg **6** und 60 mg **7**. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren mit denen von authentischen bzw. analogen Verbindungen.

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

LITERATUR

1. Robinson, H. und King, R. M. (1977) *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. D. und Turner, B. L., eds.). Academic Press, London.
2. Irwin, M. A. und Geissman, T. A. (1969) *Phytochemistry* **8**, 2411.
3. Connolly, A. und Thornton, I. M. S. (1973) *Phytochemistry* **12**, 631.
4. Asakawa, Y., Toyota, M., Uemoto, M. und Aratani, T. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1929.
5. Herout, V. und Sorm, F. (1959) *Chem. Ind.* 1067.
6. Romo, J., Romo de Vivar, A. und Joseph-Nathan, P. (1966) *Tetrahedron* **22**, 29.
7. Romo, J., Rios, T. und Quijano, L. (1968) *Tetrahedron* **24**, 6087.
8. Bohlmann, F., Jakupovic, J. und Lonitz, M. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 301.
9. Guerrero, C., Silva, M., Maldonado, E. und Martinez, M. (1978) *Rev. Latinoam. Quim.* **9**, 71.
10. Guerrero, C., Diaz, E., Martinez, M., Taboada, J., Miranda, S., Plata, M., Diddi, M. G. und Tellez, J. (1977) *Rev. Latinoam. Quim.* **8**, 123.
11. Tomassini, T. C. B. und Gilbert, B. (1972) *Phytochemistry* **11**, 1177.
12. Govindan, S. V. und Bhattacharyya, S. C. (1977) *Indian J. Chem. Sect. B* 956.

NEUE GUAJANOLIDE UND ACETYLENVERBINDUNGEN AUS *PTILOSTEMON*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN und JÜRGEN ZIESCHE

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

(Eingegangen am 10 Juli 1979)

Key Word Index—*Ptilostemon diacanthum*; *P. afer*; Compositae; sesquiterpene lactones; new guaianolides; new C₁₇-acetylenic compounds; new thujaplicatene derivative; lignan.

EINLEITUNG

Aus der Gattung *Ptilostemon* (Tribe Cynareae, Subtribe Carduinae) ist bisher nur eine Art chemisch untersucht worden. *P. chamaepeuce* (L.) Less. ergab neben dem weitverbreiteten Entetrainen **1** zwei Bisabolen-Derivate [1]. Die Untersuchung zwei weiterer Arten ergab zwei Acetylenverbindungen, zwei Guaianolide und ein Lignan neben mehreren bereits bekannten Verbindungen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Wurzeln von *P. diacanthum* (Labill.) Greuter ergeben **1-4**, die Triterpenacetate **10-12** sowie zwei nicht trennbare Diacetate, denen aufgrund der spektroskopischen Daten die Strukturen **6** und **7** zukommen müssen. Die Acetylierung liefert entsprechend in beiden Fällen das Triacetat **8** und mit Alanat erhält man das Triol **9** neben geringen Mengen der 11, 12-Dihydroverbindung, die durch Alanat-Addition an die zur O-Funktion nachbarständigen Dreifachbindung gebildet worden ist. Mit MnO₂ sind **6** und **7** nicht oxydierbar, so daß die OH-Gruppe an C-10 bei beiden Verbindungen acetyliert sein muss. Insbesondere sprechen die ¹H NMR-Daten von **6-9** eindeutig

*253. Mitt. in der Serie: "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 252. Mitt. Bohlmann, F. und Suding, H. (1980) *Phytochemistry* **19**, 687.

Tabelle 1. ¹H NMR-Daten von **6-9** (270 MHz, CDCl₃, TMS als innerer Standard)

	6	7	8	9
1c-H	ddt 4,94	ddt 4,94	ddt 4,93	ddt 4,94
1t-H	ddt 4,99	ddt 4,99	ddt 4,98	ddt 5,00
2-H	ddt 5,80	ddt 5,80	ddt 5,78	ddt 5,82
3-H	dt(br) 2,05	dt(br) 2,05	dt(br) 2,03	dt(br) 2,06
8-H	dt 5,21	dt 3,83	dt 5,18	dt 4,06
9-H	dd 4,42	dd 5,04	dd 5,26	dd 3,54
10-H	dt(br) 5,39	dt(br) 5,39	d(br) 5,54	d(br) 4,58
15-H	dt 2,26	dt 2,25	dt 2,25	dt 2,25
16-H	m 1,57	m 1,57	m 1,56	m 1,58
17-H	t 1,00	t 0,99	t 1,00	t 1,01
OAc	s 2,17, s 2,12, s 2,09, s 2,08		s 2,01 s 2,16	

$J(\text{Hz})$: 1c,2=10; 1c,1t=1,5; 1t,2=17; 2,3=7,8=6,5; 8,9=4; 9,10=6; 10,15=1; 15,16=16,17=1.

für die angegebenen Strukturen (s. Tabelle 1), die Stereochemie an C-8-C-10 ist jedoch nicht geklärt. Wahrscheinlich werden **6** und **7** durch Öffnung des entsprechenden *cis*-Epoxides gebildet, das jedoch auch noch nicht bekannt ist. Zweifellos sind **6** und **7** Oxidationsprodukte des Heptadeca-1,9-dien-11,13-diins, das ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Biogenese zahlreicher Polyine sein dürfte [2]. Evtl. liegt hier ein Enzymsystem vor, das die normale Bildung von Folge-polyinen blockiert.

Die polarsten Fraktionen enthalten schliesslich noch zwei schwer trennbare Sesquiterpenlactone, denen offensichtlich die Konstitutionen **14** und **17** zukommen, wie vor allem aus den ¹H NMR-Daten zu entnehmen ist (s. Tabelle 3). Der **14** entsprechende Epoxyester, das Subluteolid [3], hat erwartungsgemäß praktisch die gleichen ¹H NMR-Signale. Das gilt auch für das durch Acetylierung erhaltene Acetat **15**. Die Acetylierung ohne Basenzusatz liefert dagegen das Diacetat **16**, dessen NMR-Daten nochmals bestätigen, daß bei **14** an allen Zentren die gleiche Konfiguration vorliegt wie beim Subluteolid. Eingehende Doppelresonanz-Experimente bestätigen alle Zuordnungen. Bei dem zweiten Lacton liegt ganz offensichtlich die entsprechende 11 β -13-Dihydroverbindung von **14** vor (**17**). Das ¹H NMR-Spektrum zeigt (s. Tabelle 3), daß an die Stelle der fehlenden Methylenprotonensignale ein Methyldeblett getreten ist. Doppelresonanz-Experimente zeigen, daß die Kopplung $J_{7,11}$ 11 Hz beträgt, was eine α -Stellung der Methylgruppe erfordert. Die übrigen Signale entsprechen weitgehend denen von **14**. Auch die oberirdischen Teile enthalten neben Squalen **6**, **7**, **10-12**, **14** und **17**. Weiterhin isoliert man das Lignan-Derivat **13**, ein 3''-Desoxy- γ -thujaplicaten-4'-methylether. Die ¹H NMR-Daten des Naturstoffs und des durch Acetylierung erhaltenen Acetats **13a** entsprechen weitgehend denen der für γ -Thujaplicaten angegebenen [4] (s. Tabelle 2). Die relative Stellung der Methoxygruppen folgt einmal aus den NMR-Daten und zum anderen aus dem Massenspektrum, das klar erkennen läßt, daß die freie OH-Gruppe nicht an C-4' stehen kann (Dimethoxy-tropylium-Kation). Die 4''-

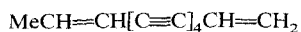
Stellung der OH-Gruppe ergibt sich aus dem Vergleich der entsprechenden NMR-Daten von **13** und **13a** sowie durch den Shift im UV-Spektrum nach Zusatz von Alkali. Auch die Wurzeln von *P. afer* (Jacq.) Greuter enthalten **1**, **6**, **7**, **14** und **17** sowie Aplotaxen (**5**).

Die bisher vorliegenden Ergebnisse der Gattung *Ptilostemon* zeigen, daß die Eingruppierung in die Subtribus Carduinae auch chemisch gestützt wird. Guajanolide ganz ähnlichen Typs findet man in der Gattung *Saussurea* [5, 6]. Insbesondere ist es das aus *S. elegans* isolierte Chlorhydrin [5], das durch Öffnung von **14** mit HCl entstanden sein dürfte. In der Gattung *Arctium* findet man ähnliche Lignane wie **13** [7, 8]

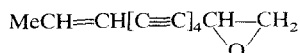
Tabelle 2. ¹H NMR-Daten von **13** und **13a** (270 MHz)

	13 (CDCl ₃)	13a (CDCl ₃)	(C ₆ D ₆)
3-H	m 3,83	m 3,84	m 3,30
4 ₁ -H } 4 ₂ -H }	d 4,28 }	d 4,28	dd 3,93 dd 3,74
5 ₁ -H	dd 3,08	dd 3,05	dd 2,76
5 ₂ -H	dd 2,65	dd 2,66	dd 2,28
6-H	d 7,52	d 7,55	d 7,70
2'-H	d 6,68	d 6,65	s(br) 6,41
5'-H	d 6,81	d 6,79	d 6,53
6'-H	dd 6,74	dd 6,71	d(br) 6,43
2''-H	d 7,04	d 7,11	s(br) 6,73
5''-H	d 6,99	d 7,11 }	
6''-H	dd 7,21	dd 7,21 }	s 6,93
OH	s(br) 6,04		
OMe	s 3,92 s 3,86	s 3,86	s 3,46 s 3,42 s 3,32
OAc		s 2,34	s 1,96

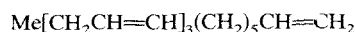
$J(\text{Hz})$: 3,4=4 (in C₆D₆: 3,4=1,5; 3,4₂=7; 4₁,4₂=9); 3,6=2; 3,5₁=4; 3,5₂=10; 5₁,5₂=14,5; 2',6'=2; 5',6''=8; 2'',6''=2; 5'',6''=8.



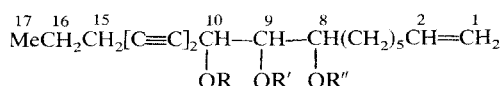
1 [13]



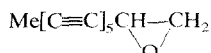
3 [13]



5



2 [13]



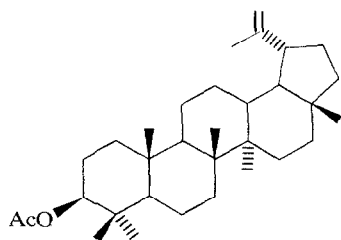
4 [13]

6 R = R' = Ac, R'' = H

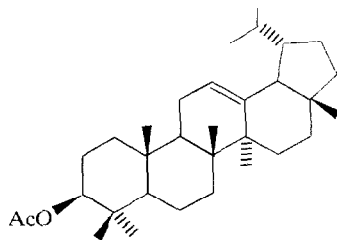
7 R = R' = Ac, R'' = H

8 R = R' = R'' = Ac

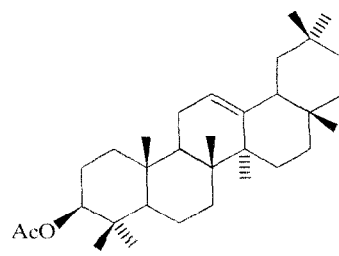
9 R = R' = R'' = H



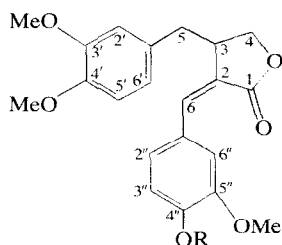
10



11

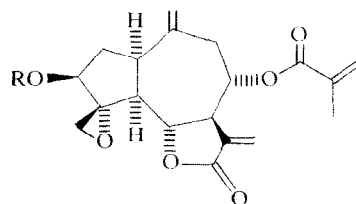


12



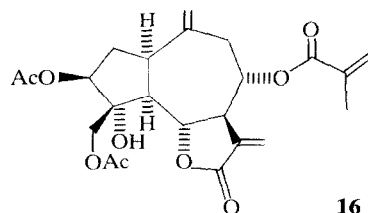
13 R = H

13a R = Ac

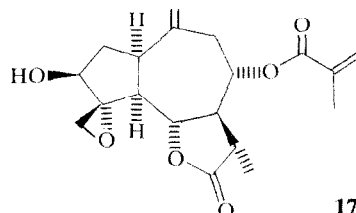


14 R = H

15 R = Ac



16



17

sowie Germacranolide [9]. Auch die Gattung *Cynara* liefert ähnliche Guajanolide wie *Ptilostemon* [10], während bei den Gattungen *Jurinea* und *Onopordon* Germacranolide vorherrschen, die auch in den anderen Subtribus zu finden sind [2, 11, 12].

EXPERIMENTELLES

IR: CCl_4 ; MS: 70 eV, Direkteinlaß, bzw. Varian MAT 445 für Cl; optische Rotation: CHCl_3 . Die aus Samen angezogenen Pflanzen wurden frisch zerkleinert und mit Ether-Petrol 1:2 extrahiert. Die Extrakte trennte man 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 UV-, IR- und ^1H -NMR-Spektren mit denen von authentischen Verbindungen.

Ptilostemon diacanthum (Herbar Nr. 77/331), 880 g Wur-

zeln ergaben ca je 0.1 mg **1-4**, je 10 mg **10-12**, 20 mg **14** (Ether); 5 mg **17** (Ether) und 300 mg **6** und **7** (ca 1:1) (Ether-Petrol, 1:1), während 400 g oberirdische Teile 5 mg Squalen, 20 mg **10-12** (ca 1:1:1), 20 mg **14**, 3 mg **17**, 20 mg **13** (Ether-Petrol, 1:1) und 400 mg **6** und **7** (ca 1:1) lieferten.

8,10-Diacetoxy-9-hydroxy- bzw. 9,10-diacetoxy-8-hydroxy-heptadecan-1,9-dien-11,13-diin (**6** und **7**). Nicht getrenntes farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3600 (OH), 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1750, 1230 (OAc), 3080, 1645, 920 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); MS: M^+ m/e 362.209 (0.2%) ($\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5$); -HOAc 302 (0.3); 302 - Keten 260 (2); MeCO^- 43 (100). 50 mg **6** und **7** erwärmte man in 1 ml Ac_2O 2 hr auf 70°. Nach Eindampfen i. Vak. reinigte man durch DC (Ether-Petrol, 2:3). Man erhielt 50 mg **8**, farbloses Öl, IR cm^{-1} : 2260 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1750, 1225 (OAc); 3080, 1645, 920 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); MS: M^+ m/e -; -OAc 345 (4%); -Keten, -HOAc 320 (1); 320 - H_2O 302 (4); 302 - Keten 260 (12); Et ($\text{C}\equiv\text{C}$) $_2$ $\text{CH}=\text{OH}^+$ 121 (50); MeCO^- 43 (100);

Tabelle 3. ^1H NMR-Daten von **14**–**17** (270 MHz, CDCl_3)

	14	15	16	17
1 α -H	ddd 3,35	ddd 3,41		ddd 3,24
2 α -H	ddd 1,85	ddd 1,85		
2 β -H	ddd 2,47	ddd 3,63		
3 α -H	dd 4,00	dd 4,96	m 5,00	dd 4,02
5 α -H	dd 2,08	dd 2,07	dd 2,47	m 2,15
6 β -H	dd 4,64	dd 4,44	dd 4,54	dd 4,43
7 α -H	m 3,10	dddd 3,10	m 3,20	m 2,15
8 β -H	ddd 5,13	ddd 5,16	m 5,00	ddd 5,04
9 α -H	dd 2,77	dd 2,70		dd 2,80
9 β -H	dd 2,42	dd 2,45		dd 2,31
11-H	—	—	—	dq 2,48
13-H	d 6,20	d 6,24	d 6,24	d 1,25
13'-H	d 5,60	d 5,62	d 6,69	d 1,25
14-H	s(br) 5,19	s(br) 5,20	s(br) 5,18	s(br) 5,29
14'-H	s(br) 4,96	s(br) 4,99	s br 5,15	s(br) 5,09
15-H	d 3,34	d 3,34	d 4,33	d 3,39
15'-H	d 3,08	d 3,10	d 4,17	d 3,06
OCOR	s(br) 6,19	s(br) 6,20	s(br) 6,16	s(br) 6,15
	s(br) 5,68	s(br) 5,69	s(br) 5,68	dq 5,65
	s(br) 2,00	s(br) 2,01	s(br) 2,00	s(br) 1,97
OAc	—	s 2,08	s 2,08	—
			s 2,14	—

$J(\text{Hz})$: 1 α ,2 α = 9; 1 α ,2 β = 10; 1 α ,5 α = 9; 2 α ,2 β = 14,5; 2 α ,3 α = 7; 2 β ,3 α = 4,5; 5 α ,6 β = 11; 6 β ,7 α = 9; 7 α ,8 β = 9; 7 α ,13 = 3,5; 7 α ,13' = 3; 8 β ,9 α = 5; 8 β ,9 β = 3; 9 α ,9 β = 15; bei **16**: 15,15' = 11; bei **17**: 7,11 = 11; 11,13 = 7.

Cl (Isobutan als Stossgas): M^+ —; —HOAc + 1 345 (100%); 345 —HOAc 285 (5).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-60,2} \quad \frac{578}{-61,8} \quad \frac{546}{-71,2} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-131,2} \quad (c = 2,0).$$

10 mg **6** und **7** in 5 ml Ether rührte man 15 hr mit 100 mg MnO_2 . Man erhielt **6** und **7** unverändert zurück. 50 mg **6** und **7** in 3 ml absol. Ether versetzte man mit 50 mg LiAlH_4 . Nach 3 min zersetzte man mit verd. H_2SO_4 und reinigte durch DC (Ether–Petrol 3:2). Man erhielt 20 mg **9**, farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3400 (OH), 2260 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3080, 1645, 920 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); MS (Cl): M^+ + 1 279 (23%); — H_2O 261 (100); 261 — H_2O 243 (41); sowie 10 mg 11,12-Dihydro-**9**: Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3400 (OH); 2280, 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1650, 970 (*trans* $\text{CH}=\text{CH}$); 920 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). MS (Cl): M^+ + 1 281 (10%); — H_2O 263 (35); 263 — H_2O 245 (100); ^1H NMR (CDCl_3 , 270 MHz): 1t-H *d*(br) 5.00; 1c-H *d*(br) 4.95; 2-H *ddt* 5.83; 8-H *dt* 3.82; 9-H *dd* 3.43; 10-H *dd* 4.38; 11-H *dd* 6.09 ($J = 15, 5.5$); 12-H *d*(br) 5.88; 15-H *t*(br) 2.30; 17-H *t* 1.01.

3'-Desoxy- γ -thujaplicaten-4'-O-methylester (**13**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3560 (OH), 1750 (Lacton), 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 1610, 1600, 1500 (Aromat). UV (MeOH) nm: 330, 284; +OH $^-$ 388. MS: M^+ *m/e* 370,142 (2%) ($\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6$); — $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2$ 219 (7); Dimethoxytropylium-Kation 151 (100) ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2$).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-58,3} \quad \frac{578}{-61,7} \quad \frac{546}{-76,5} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-209} \quad (c = 0,69).$$

20 mg **13** erwärmte man 2 hr mit 1 ml Ac_2O auf 70°. Nach DC (Ether) erhielt man 20 mg **13a**, farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1760 (PhOAc, Lacton), 1645 ($\text{C}=\text{C}$), 1595, 1585, 1510

(Aromat). MS: M^+ *m/e* 412 (3%); —Keten 370 (1); $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2$ (s. o.), 151 (100).

8-Desacyloxy-8 α -[2-methylacryloyloxy]-subluteolid (**14**). Farbloses zähes Öl, IR cm^{-1} : 3590 (OH), 1765 (Lacton), 1715, 1640 ($\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$); MS: M^+ *m/e* —; — $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 260,105 (10%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$); — H_2O 242 (3); $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$ 69 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+55,7} \quad \frac{578}{+57,9} \quad \frac{546}{+65,9} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+122,3} \quad (c = 2,0).$$

20 mg **14** in 1 ml CHCl_3 versetzte man mit 15 mg 4-Pyrrolidinopyridin [**14**] und 0,1 ml Ac_2O . Nach 20 hr Stehen bei RT wurde neutralgewaschen und das Reaktionsprodukt durch DC (Ether–Petrol, 1:1) gereinigt. Man erhielt 15 mg **15**, farblose Kristalle aus Ether–Petrol, Schmp. 134–136°, IR cm^{-1} : 1780 (Lacton), 1750 (OAc), 1720, 1640 ($\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$); MS: M^+ *m/e* 338 (0,2%) ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_7$); —Keten 346 (0,1); — $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 302 (13); 302 —Keten 260 (11); 260 — H_2O 242 (30); $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$ 69 (100); MeCO^+ 43 (37). 10 mg **14** in 1 ml Ac_2O erwärmte man 3 hr auf 70°. Nach Eindampfen i. Vak. und Kristallisation aus Ether erhielt man **16**, farblose Kristalle, Schmp. 156–158°, IR cm^{-1} : 3580 (OH), 1770 (Lacton), 1740 (OAc), 1720, 1640 ($\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$); MS: M^+ *m/e* —; — H_2O 430 (0,2%); — CH_2OAc 375 (13); — $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 362 (6); 362 —HOAc 302 (2); 302 —HOAc 242 (12); $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$ 69 (100); MeCO^+ 43 (71).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+73,6} \quad \frac{578}{+76,4} \quad \frac{546}{+86,4} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+148,0} \quad (c = 0,11).$$

8-Desacyloxy-8 α -[2-methylacryloyloxy]-11 β ,13-dihydro-subluteolid (**17**). Zähes, farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3600 (OH), 1770 (Lacton), 1720, 1640 ($\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$); MS: M^+ *m/e* —;

$-C_3H_5CO_2H$ 262,121 (52%) ($C_{15}H_{18}O_4$); $C_3H_5CO^+$ 69 (80); 69 $-CO$ 41 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+15.8} \quad \frac{578}{+16.4} \quad \frac{546}{+18.7} \quad \frac{436}{+30.8} \quad (c=0,5).$$

Ptilostemon afer (Herbar Nr. 77/956). 300 g Wurzeln ergaben ca 0.1 mg **1**, 3 mg **5**, 30 mg **6** und **7** (ca 1:1), 20 mg **14** und 3 mg **17**.

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

LITERATUR

- Bohlmann, F., Rao, N. und Schwarz, H. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 650.
- Drozd, B., Samek, Z., Holub, M. und Herout, V. (1973) *Collect. Czech. Chem. Commun.* **38**, 727.
- Mompon, B. und Toubiana, R. (1977) *Tetrahedron* **33**, 2199.
- MacDonald, B. F. und Barton, G. M. (1970) *Can. J. Chem.* **48**, 3144.
- Shamyayov, I. D., Mallabeer, A. und Sidiyakin, G. P. (1978) *Khim. Prir. Soedin* 442.
- Ukita, T. (1939) *J. Pharm. Soc. Jpn* **59**, 231.
- Ichihara, A., Oda, K., Numata, Y. und Sakamura, S. (1976) *Tetrahedron Letters* 3961.
- Panosyan, A. und Mnatsakanyan, V. (1977) *Khim. Prir. Soedin.* 59.
- Suchy, M., Herout, V., Sorm, F., de Mayo, P., Starratt, A. N. und Stothers, J. P. (1964) *Tetrahedron Letters* 3907.
- Corbella, A., Gariboldi, P., Jommi, G., Samek, Z., Holub, M., Drozd, B. und Bloszyk, E. (1972) *J. Chem. Soc. Commun.* 386.
- Zakirov, K., Kasymov, S. und Sidiyakin, G. (1975) *Khim. Prir. Soedin* 655.
- Drozd, B., Holub, M., Samek, Z., Herout, V. und Sorm, F. (1969) *Collect. Czech. Chem. Commun.* **33**, 1730.
- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
- Höfle, G. und Steglich, W. (1972) *Synthesis* 619.

NEPHRIN: STRUCTURE AND OCCURRENCE IN *NEPHROMA* SPECIES

ALISTAIR L. WILKINS

Chemistry Department, University of Waikato, Hamilton, New Zealand

(Received 4 July 1979)

Key Word Index—*Nephroma laevigatum*; *N. chubutense*; Nephromaceae; lichens; nephrin; triterpenoids; hopane-6 α ,7 β ,22-triol.

INTRODUCTION

Considerable confusion exists in the literature as to the distribution and structural identity of the lichen substance known as nephrin. Hesse [1] when first describing nephrin from his extracts of *Nephroma arcticum* (L.) Torss., suggested it to be a diterpenoid. Subsequently Zopf [2] isolated from material determined as *N. arcticum*, and also from *N. laevigatum* Ach. (syn. *N. lusitanicum* Schaer.), a substance which he presumed to be nephrin. In connection with this problem Bohman [3] has described the isolation from *N. laevigatum* of a triterpenoid triol, $C_{30}H_{52}O_3$, mp 224–226°, the spectral features of which were similar, but not identical with, those of zeorin (hopane-6 α ,22-diol) and leucotylin (hopane-6 α ,16 β ,22-triol). Wetmore [4] has also reported nephrin to be a constituent of a number of North and Middle American collections of *Nephroma*, including *N. arcticum*, however more recent studies (James, P. and Wilkins, A. L., unpublished results) have revealed other triterpenoids

to occur in the species examined by Wetmore. In order that the identity of the triterpenoid substance occurring in *N. laevigatum* might be clarified, the study reported here was undertaken.

RESULTS AND DISCUSSION

Separation of the neutral portion of the *N. laevigatum* extracts afforded a triterpenoid triol, $C_{30}H_{52}O_3$, the physical and spectral constants of which identified it as hopane-6 α ,7 β ,22-triol (**1a**) [5]. Additionally, this triol was demonstrated by GC-MS analysis of the cold acetone extracts to be a constituent of *N. chubutense* Lamb. Even under the most forcing of conditions [6], trimethylsilylation of the 6 α ,7 β ,22-triol (**1a**) afforded in approximately equimolar quantities two bis(trimethylsilyl) adducts which could be readily separated on 1.5% OV-101 or OV-17 columns. Prominent ions at m/e 295 (ions **a** and **b**) and m/e 279 (ion **c**) appeared in the MS of each of the