

NEUE ENT-ATISIREN- UND ENT-KAURENSÄURE-DERIVATE AUS *HELIANTHUS*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN,† JASMIN JAKUPOVIC,†
ROBERT M. KING‡ und HAROLD ROBINSON‡

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

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

(Eingegangen am 1 August 1979)

Key Word Index—*Helianthus decapetalus*; *H. tuberosus*; *H. angustifolius*; *H. giganteus*; Compositae; new ent-atisireninic acid derivatives; new ent-kaureninic acid derivative; new labdane derivatives; new C_{15} -acetylenic acetate.

Abstract—The investigation of four *Helianthus* species afforded, in addition to known compounds, four new atisireninic acid derivatives, a new ent-kaureninic acid derivative, three new labdane derivatives and an unknown C_{15} -acetylenic compound. The structures of the diterpenes were elucidated by intensive NMR studies and some chemical transformations. An unusual fragmentation in the mass spectra of the atisirenes is discussed briefly.

EINLEITUNG

Aus der grossen Gattung *Helianthus* (Fam. Compositae, Tribus Heliantheae, Subtribus Helianthinae) sind bereits mehrere Arten auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Weitverbreitet ist offenbar neben dem Tridecapentainen [1] das Dehydrofalcarinon [1] und der entsprechende Alkohol **1** [1]. Daneben findet man häufiger Germacranolide, insbesondere Heliangolide [2–8]. Andere Inhaltsstoffe sind bisher nur vereinzelt gefunden worden. So hat man neben Kaurensäurederivaten [9] auch Tricholobansäure [9] und ein Derivat [10] isoliert. Auch Flavone [5, 6, 11], Steroide bzw. Triterpene [12, 13] und Cumarine [14, 15] sind beobachtet worden. Wir haben jetzt vier Arten untersucht, die z. T. schon früher untersucht worden, und dabei vier neue Atisirensäure-Derivate isoliert und in ihrer Struktur geklärt. Ausserdem erhält man ein neues C_{15} -Acetylen, den Antipoden von Biformen, den entsprechenden Aldehyd und ein Labdan-Derivat mit E-konfigurierter Doppelbindung.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Wurzeln von *H. giganteus* L. enthalten neben den bereits früher isolierten Acetylenverbindungen [1] die Kohlenwasserstoffe **3**, **5** und **6** sowie die Ent-Kauren-Derivate **13**, **16**, **17** und **18**, während die oberirdischen Teile nur **4** ergeben. Auch die Wurzeln von *H. tuberosus* L. liefern neben **3** Ent-Kaurensäure (**13**) und das Labdan-Derivat **11**. Daneben isoliert man nach Veresterung mit Diazomethan ein Acetoxy-Derivat von **13**, dem nach den spektroskopischen

Daten die Struktur **14a** zukommen dürfte. Durch partielle Verseifung erhält man den Alkohol **14b**, der mit dem kürzlich aus einer *Smallanthus*-Art isolierten identisch ist [16]. Zur endgültigen Sicherung der Stereochemie an C-12 haben wir **14b** oxydiert und das erhaltene Keton **14c** mit Boranat reduziert. Die erhaltenen Alkohole geben nach Acetylierung die epimere Acetate **14a** und **14d**. Die ^1H -NMR-Daten (s. Tabelle 1) bestätigen erneut die Stereochemie. Auch die Tatsache, dass bei der Reduktion von **14c** der Angriff vor allem von der β -Seite erfolgt, stützt diese Zuordnung, da die α -Seite durch den Sechsring behindert ist. Die oberirdischen Teile, die schon früher untersucht wurden [3, 4], ergeben **4**, **7**, **11**, **13** und **15** sowie Phytol.

Die Wurzeln von *H. angustifolius* L. enthalten wiederum **3**, **11** und **13** sowie **1** und ein Hydroxyacetat, dem nach den spektroskopischen Daten die Konstitution **2** zukommt (s. Experimentelles). Die relative Stellung der OH- bzw. OAc-Gruppe ergibt sich aus den Signallagen der entsprechenden Protonen, deren Zuordnung sich aus den beobachteten Kopplungen ergibt, während die massenspektroskopisch ermittelte Summenformel anzeigt, dass überraschenderweise eine C_{15} -Kette vorliegt. Offen ist jedoch die Stereochemie and C-8 und C-13. Das gleichzeitig isolierte Dehydrofalcarinol (**1**) ist dagegen eine C_{17} -Verbindung. C_{15} -Acetylenverbindungen sind relativ selten [1]. Neben **11** erhält man nach Veresterung mit Diazomethan das 12.13-E-konfigurierte Isomere **12a**. Die Lage des Signals für 14-H lässt die

* 257. Mitt. in der Serie: "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 256. Mitt.: Bohlmann, F., Zdero, C., Abraham, W.-R., Suwita, A. und Grenz, M. (1980) *Phytochemistry* **19**, 873.

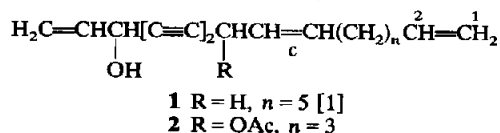


Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von **14a**–**14d** (270 MHz, TMS als innerer Standard, CDCl_3)

	14a	14b	14c	+Eu(fod) ₃	14d
3 α -H	<i>d</i> (br) 2,17	<i>d</i> (br) 2,18	<i>d</i> (br) 2,17	<i>d</i> (br) 3,57	<i>d</i> (br) 2,19
3 β -H	<i>ddd</i> 0,78	<i>ddd</i> 0,80	<i>ddd</i> 0,80	<i>ddd</i> 1,62	<i>ddd</i> 0,99
11-H			<i>dd</i> 2,55	<i>dd</i> 5,14	
11'-H			<i>d</i> (br) 2,20	<i>d</i> (br) 4,94	
12-H	<i>dd</i> (br) 4,75	<i>dd</i> (br) 3,79	—	—	<i>ddd</i> 4,87
13-H	<i>dd</i> (br) 2,76	<i>dd</i> (br) 2,64	<i>d</i> (br) 3,22	<i>s</i> (br) 5,68	<i>s</i> (br) 2,74
17-H	<i>s</i> (br) 4,95	<i>s</i> (br) 4,85	<i>s</i> (br) 4,99	<i>s</i> (br) 5,63	<i>s</i> (br) 4,87
17'-H	<i>s</i> (br) 4,83	<i>s</i> (br) 4,78	<i>s</i> (br) 4,87	<i>s</i> (br) 5,38	
18-H	<i>s</i> 1,19	<i>s</i> 1,18	<i>s</i> 1,19	<i>s</i> 2,35	<i>s</i> 1,18
20-H	<i>s</i> 0,90	<i>s</i> 1,01	<i>s</i> 0,70	<i>s</i> 2,15	<i>s</i> 0,85
OMe	<i>s</i> 3,67	<i>s</i> 3,64	<i>s</i> 3,64	<i>s</i> 4,60	<i>s</i> 3,65
OAc	<i>s</i> 2,03	—	—	—	<i>s</i> 2,03

$J(\text{Hz})$: 2 α .3 β = 13; 2 β .3 β = 4; 3 α .3 β = 13; 11.12 = 12.13 = 4,5 (bei **14d**: 11.12 ~ 11; 11'.12 = 12.13 ~ 4); 13.14 = 4; bei **14c**: 9.11 = 9,5; 9, 11' ~ 1; 11.11' = 16,5.

unterschiedliche Stereochemie sofort erkennen (s. Tabelle 2). Die ^{13}C -NMR-Daten (s. Tabelle 3) bestätigen noch einmal die Stereochemie an C-4, die bereits nach den Signallagen der Methylsingulets im ^1H -NMR-Spektrum und der IR-Bande bei 1240 cm^{-1} sehr wahrscheinlich war [17].

Die oberirdischen Teile ergaben neben **4** und **11**–**13** das bekannte Angelicat **16**. Die Wurzeln von *H. decapetalus* L. ergeben neben **14** und **11** auch den entsprechenden Aldehyd **10**, dessen Reduktion den Alkohol **10a** liefert. Die ^1H -NMR-Daten (s. Tabelle 2) der beiden Diterpene zeigen, dass die O-Funktion α -ständig an C-4 stehen muss (Lage von 20-H). Im übrigen ähnelt das Spektrum von **10** sehr dem des Methylesters von **11**. Weiterhin isoliert man den Kohlenwasserstoff **9**, bei dem es sich um den Antipoden von Biformen handeln dürfte, da er linksdrehend ist. Im übrigen sind die NMR-Daten praktisch identisch mit den für Biformen gemessenen [18] (s. Tabellen 2 und 3). Schliesslich isoliert man noch eine weitere Diterpensäure, die auch aus den oberirdischen Teilen erhalten wird. Diese ergeben neben **4**, **8**, **11**, **13** und **14** vier weitere Diterpensäuren, die nach Veresterung mit Diazomethan getrennt werden konnten. Die spektroskopischen Daten zeigen, dass sie offenbar

alle das gleiche Grundgerüst besitzen und dass sie sich nur durch die Esterreste bzw. deren Stellung unterscheiden. Drei Ester geben nach Verseifung den gleichen Hydroxyester, während der vierte Ester, bei dem es sich offensichtlich um ein Acetat handelt, auch unter drastischen Bedingungen nicht ohne Zerstörung des Moleküls verseift werden konnte. Intensive NMR-spektroskopische Untersuchungen führen schliesslich zu den Konstitutionen **19**–**22** für die Naturstoffe (s. Tabelle 4). Der nach Verseifung von **20a**–**22a** erhaltene Alkohol **20b** lässt sich mit Pyridinchlorochromat zum Keton **20c** oxydieren, während **20a** mit Alanat das Diol **20d** liefert. Das Keton **20c** gibt nach Reduktion des entsprechenden Tosylhydrazons Entatisensäuremethylester (**20e**). Damit ist das Kohlenstoffgerüst eindeutig geklärt. Die Stellung der Acyloxy-Gruppen ergibt sich zusammen mit Modell-Betrachtungen aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (s. Tabellen 3 und 4) sowie aus den Doppelresonanz-Experimenten mit und ohne Eu(fod)₃-Zusatz. Bei **20a** lässt sich z. B. so zeigen, dass das 13-H mit 12-H, das mit beiden Protonen an C-14 und als W-Kopplung mit 15-H koppelt. Zusätzliche Kopplungen für 14-H sind dagegen nicht zu beobachten. Daraus folgt, dass die Angeloyloxy-Gruppe nicht an C-11 stehen kann. Die

Tabelle 2. ^1H -NMR-Daten von **9**, **10**, **10a** und **12a** (270 MHz, CDCl_3)

	9	10	10a	12a
12-H	<i>t</i> (br) 5,33	<i>t</i> (br) 5,31	<i>t</i> (br) 5,32	<i>t</i> (br) 5,41
14-H	<i>dd</i> 6,81	<i>ddd</i> 6,79	<i>ddd</i> 6,80	<i>dd</i> 6,33
15c-H	<i>d</i> (br) 5,09	<i>d</i> (br) 5,10	<i>d</i> (br) 5,09	<i>d</i> (br) 4,88
15t-H	<i>d</i> (br) 5,18	<i>d</i> (br) 5,20	<i>d</i> (br) 5,18	<i>d</i> (br) 5,04
16-H	<i>dt</i> 1,78	<i>d</i> 1,78	<i>dt</i> 1,77	<i>dt</i> 1,75
17-H	<i>ddd</i> 4,83	<i>ddd</i> 4,86	<i>ddd</i> 4,83	<i>ddd</i> 4,82
17'-H	<i>ddd</i> 4,48	<i>ddd</i> 4,53	<i>ddd</i> 4,49	<i>ddd</i> 4,48
18-H	<i>s</i> 0,89	<i>s</i> 9,24	$\left\{ \begin{array}{l} d\ 3,42 \\ d\ 3,11 \end{array} \right.$	
19-H	<i>s</i> 0,83	$\left. \begin{array}{l} s\ 1,06 \\ s\ 0,79 \end{array} \right\}$	<i>s</i> 0,77	<i>s</i> 1,16
20-H	<i>s</i> 0,74			<i>s</i> 0,76
OMe	—	—	—	<i>s</i> 3,66

$J(\text{Hz})$: 7.17 = 9.17 = 17.17' = 1,5; 11.12 = 7; 11.16 = 12.16 ~ 1; 14.15c = 10; 14.15t = 17; bei **10** und **10a**: 12.14 = 1; bei **10a**: 18.18' = 10,5.

Tabelle 3. ^{13}C -NMR-Daten von **9**, **11a**, **12a**, **19a**, **20a**, **20b** und **20c** (CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

C	9	11a	12a	19a	20a	20b	Δ^*	20c†
1	t 39,4	t 37,8	t 37,7	t 40,9	t 39,7	t 39,9	4,3	t 39,6
2	t 19,5	t 18,6	t 18,6	t 18,9	t 18,8	t 18,9	2,9	t 18,8
3	t 42,3	t 38,4	t 38,3	t 38,1	t 38,2	t 38,3	3,5	t 38,2
4	s 33,7	s 47,9	s 47,8	s 43,8	s 43,8	s 43,9	5,3	s 43,8
5	d 55,6	d 57,3	d 57,5	d 58,4	d 56,9	d 57,0	4,9	d 57,1
6	t 24,3	t 26,8	t 26,7	t 20,4	t 20,4	t 20,4	4,6	t 20,2
7	t 38,2	t 37,2	t 37,1	t 39,7	t 40,0	t 40,0	3,8	t 39,6
8	s 148,6	s 148,1	s 147,5	s 34,5	s 34,2	s 34,5	7,7	s 33,3
9	d 57,3	d 50,0	d 49,9	d 55,3	d 51,3	d 51,6	7,4	d 52,0
10	s 39,7	s 39,1	s 39,1	s 39,1	s 38,4	s 38,5	6,0	s 38,2
11	t 23,3	t 23,2	t 22,1	d 72,9	t 22,1	t 20,9	10,3	t 27,2
12	d 134,1	d 133,7	d 131,3	d 41,8	d 41,4	d 45,0	14,0	d 36,5
13	s 133,3	s 133,7	s 131,8	t 20,4	d 71,2	d 69,2	31,4	t 28,2
14	d 141,8	d 141,7	d 133,9	t 27,8	t 36,8	t 39,1	14,0	t 28,7
15	t 109,7	t 109,9	t 113,2	t 48,2	t 46,8	t 46,8	5,3	t 48,1
16	q 11,8	q 11,9	q 19,7	s 147,6	s 147,4	s 149,2	5,5	s 152,5
17	t 107,5	t 108,1	t 108,2	t 108,3	t 108,3	t 107,2	3,5	t 104,3
18	q 33,7	s 179,2	s 179,0	q 29,1	q 28,7	q 28,8	3,1	q 28,7
19	q 21,8	q 16,8	q 16,7	s 177,6	s 177,6	s 177,9	10,1	s 177,7
20	q 14,5	q 14,8	q 14,7	q 15,0	q 13,1	q 13,5	6,9	q 11,9
OMe	—	q 51,9	q 51,7	q 51,1	q 51,1	q 51,1	3,0	q 51,1
OCOR	—	—	—	s 170,0	s 167,3	—	—	—
				q 21,7	s 128,2	—	—	—
					d 137,6	—	—	—
					q 20,7	—	—	—
					q 15,7	—	—	—

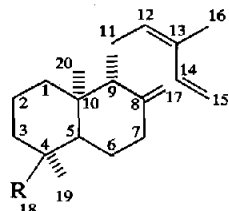
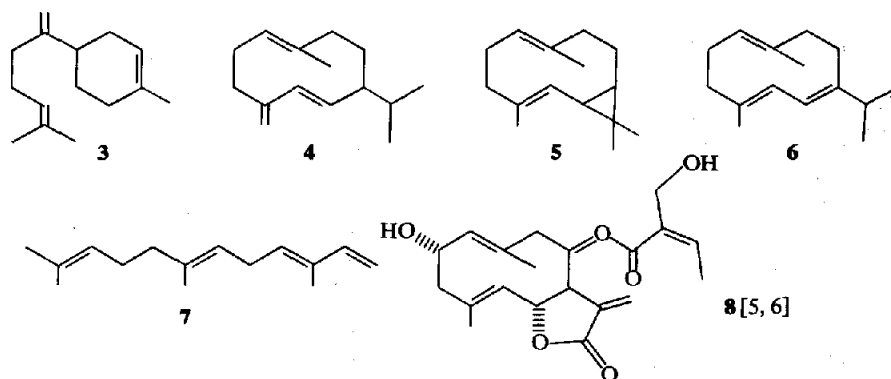
* Δ -Werte nach Zusatz von $\text{Yb}(\text{fod})_3$.

† Werte nach [19].

Tabelle 4. ^1H -NMR-Daten von **19a**, **20a–20d**, **21a** und **22a** (270 MHz, CDCl_3)

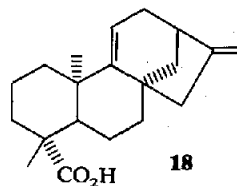
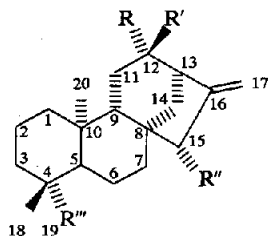
	19a	20a	Δ	20b	Δ	20c			Δ	20d	21a	22a
						C_6D_6	CDCl_3					
2 α -H						dddd 1,93	dddd 1,93					
3 α -H	d(br) 2,16	d(br) 2,17	0,64	d(br) 2,17	0,21	d(br) 2,25	m 2,18			d(br) 2,17	d(br) 2,18	
3 β -H		ddd 0,87	0,22	ddd 0,89		ddd 0,56	ddd 0,88					
9-H						dd 0,93						
11-H	ddd 5,27			d(br) 1,96	0,29	ddd 1,58	m 1,1			d(br) 1,96		
11'-H	—					ddd 1,46	m 1,7					
12-H	ddd 2,29	ddd(br) 2,45	0,22	ddd(br) 2,26	0,84	dd 2,97	dd 2,93	0,12	ddd(br) 2,25	ddd(br) 2,41	ddd(br) 2,41	
13-H		ddd 4,92	0,50	d(br) 4,01	1,48	—	—	—	d(br) 4,01	ddd 4,87	d(br) 4,85	
14 α -H				ddd 1,90	0,97	dd 2,57	dd 2,67	0,13	ddd 1,85			
14 β -H				d(br) 1,80	1,00	d 1,53	d 1,78	0,12	d(br) 1,20			
15-H						m 1,85	d(br) 2,22					
							d(br) 2,13	0,05				
17-H	ddd 4,87	ddd 4,89	0,00	ddd 4,85	0,10	ddd 4,87	ddd 4,94	0,02	ddd 4,84	ddd 4,89	s(br) 4,89	
17'-H	ddd 4,70	ddd 4,72	0,01	ddd 4,69	0,11	ddd 4,71	ddd 4,84	0,03	ddd 4,68	ddd 4,73	ddd 4,73	
18-H	s 1,17	s 1,17	0,35	s 1,18	0,22	s 1,07	s 1,19	0,05	s 1,05	s 1,18	s 1,18	
19-H	—	—	—	—	—	—	—	—	d(br) 3,76	—	—	
									d(br) 3,46			
20-H	s 1,08	s 0,81	0,45	s 0,88	0,45	s 0,61	s 0,65	0,07	s 0,96	s 0,82	s 0,83	
OMe	s 3,65	s 3,63	0,50	s 3,64	0,16	s 3,30	s 3,63	0,07	—	s 3,65	s 3,64	
OCOR	s 2,05	qq 6,04	0,13	—	—	—	—	—	—	d(br) 2,17	qq 2,53	
		dq 1,99	0,20	—	—	—	—	—	—	d 0,97	d 1,17	
		dq 1,89	0,20	—	—	—	—	—	—	—	d 1,16	

Bei **20**: 18-H s 1,24, 20-H s 0,94; $J(\text{Hz})$: 2 α .3 β = 13; 2 β .3 β = 4; 3 α .3 β = 13; 7.17 = 9.17 = 17.17' ~ 1,7; 12.13 = 3; bei **19a**: 9.11 = 10; 11.12 = 3,5; 11.13 = 12.13 ~ 2; bei **20a**: 11 β .13 = 1; 12.13 = 3; 13.14 α = 9; 13.14 β = 3; bei **20c**: 9.11 = 12; 9.11' = 7; 11.11' = 15; 11.12 = 3; 11'.12 = 3; 14 α .14 β = 19; 14 α .15 = 2,5; bei **20d**: 19.19' = 11; bei **21a/b**: OCOR: J = 7.

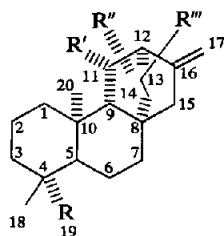


9 R = Me
10 R = CHO
10a R = CH₂OH
11 R = CO₂H [21]

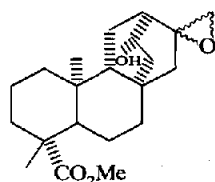
11a R = CO₂Me
12 R = CO₂H (12, 13E)
12a R = CO₂Me (12, 13E)



	13	14	14a	14b	14c	14d	15 [22]	16 [23]	17
R	H	OAc	OAc	OH	} = O	H	H	H	H
R'	H	H	H	H		OAc	H	H	H
R''	H	H	H	H	H	H	OTigl	OAng	H
R'''	CO ₂ H	CO ₂ H	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ H	CO ₂ H	CH ₂ OH



	19	19a	20	20a	20b	20c
R	CO ₂ H	CO ₂ Me	CO ₂ H	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me
R'	OAc	OAc	H	H	H	H
R''	H	H	OAng	OAng	OH	} = O
R'''	H	H	H	H	H	
	20d	20e [20]	21	21a	22	22a
R	CH ₂ OH	CO ₂ Me	CO ₂ H	CO ₂ Me	CO ₂ H	CO ₂ Me
R'	H	H	H	H	H	H
R''	OH	H	OiVal	OiVal	OiBu	OiBu
R'''	H	H	H	H	H	H



23a α -Epoxid
23b β -Epoxid

α -Stellung der O-Funktion an C-13 folgt aus dem beobachteten Eu(fod)₃-Shift und den Lagen im ¹³C-NMR-Spektrum, wenn man sie mit denen von 20e vergleicht. Auch die dort beobachteten Yb(fod)₃-Shifts sprechen eindeutig gegen eine β -Stellung, da dann der relativ starke Shift des Signals für C-11 nicht verständlich wäre. Bei 21a und 22a sind die ¹H-NMR-

Spektren völlig analog, so dass hier zweifellos die gleiche Stereochemie wie bei 20a vorliegt (s. Tabelle 4). 19 entspricht einem Atisiren-Derivat, das wir schon früher aus einer *Garuleum*-Art isoliert haben [13]. Eine nochmalige genaue Analyse des Dreiding-Modells und der ¹H-NMR-Daten zeigen jedoch, dass es sich um Epimere handelt und dass die frühere

Zuordnung korrigiert werden muss. Der jetzt mögliche Vergleich der Kopplungskonstanten für 12-H erlaubt eine klare Entscheidung. Während bei der früher isolierten Verbindung $J_{11,12}$ und $J_{12,13}$ 4 Hz betragen, beobachtet man bei **19a** eine grosse Kopplung für $J_{11,12}$ (10 Hz), die offenbar dadurch zustandekommt, dass der Winkel genau 0° beträgt. Ausserdem beobachtet man eine W-Kopplung zwischen 12-H und 13-H, die nur verständlich ist, wenn die Acetoxy-Gruppe α -ständig angeordnet ist. Auch die schwere Verseifbarkeit stützt diese Stereochemie. Der Einfluss dieser Stellung äussert sich auch in der unterschiedlichen Signallage für 20-H in den beiden Epimeren (s. Tabelle 3). Schliesslich können auch die beobachteten Signallagen im ^{13}C -NMR-Spektrum von **19a** als Stütze herangezogen werden, wenn man sie mit denen für **10e** angegebenen vergleicht [20].

Bemerkenswert ist das Verhalten von **20a**, **20b**, **21a** und **22a** im Massenspektrometer. In allen Fällen beobachtet man ein starkes Fragment $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, das nur den C-Atomen 13 und 14 entstammen kann. Während diese Abspaltung bei **20b** verständlich ist, muss bei dem Ester zunächst die Acylgruppe übertragen werden. Weder bei **19a** noch bei seinem 12-Epimeren beobachtet man dieses Fragment, während es bei **20c**, allerdings mit geringerer Intensität, ebenfalls zu beobachten ist. Auch hier lässt sich nach primärer Bildung eines Diradikals durch H-Übertragung diese Frage deuten, während die beobachtete Übertragung von Esterresten offenbar noch nicht bekannt ist, wenn man von aromatischen Systemen absieht. Zur Überprüfung, ob die 16.17-Doppelbindung von Bedeutung ist, haben wir **20b** in die Epoxide **23a** und **23b** übergeführt, deren Zuordnung aus der unterschiedlichen Beeinflussung von 13-H durch den Epoxid-Sauerstoff erfolgen kann (Deshielding-Effekt beim α -Epoxid). Jedoch beobachtet man auch bei **23a** und **23b** die Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, so dass damit die Doppelbindung als Akzeptor für die Acylgruppe ausscheidet und eine Übertragung des Acylrestes bzw. eines Protons von der O-Funktion auf C-12 wahrscheinlich ist.

Um die Bedeutung der Atisiren-Derivate für die Chemotaxonomie beurteilen zu können, sind zweifellos weitere Untersuchungen nötig, da möglicherweise derartige Diterpene doch weiter verbreitet sind.

EXPERIMENTELLES

IR: CCl_4 ; ^{13}C -NMR: Varian CFT 20; MS: Varian MAT 711 bzw. 44 S, 70 eV, Direkteinlass (CI: Methan als Stoss-gas); optische Rotation: CHCl_3 . 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 mehrfache DC (Si gel GF 254), wobei die Säuren vorher mit Diazomethan verestert wurden. Bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und ^1H -NMR-Spektren mit denen authentischer Proben.

Helianthus giganteus (Herbar Nr. RMK 7715, West Virginia). 150 g Wurzeln ergaben Spuren Dehydrofalcari-non, 20 mg **3**, 3 mg **5**, 20 mg **6**, 100 mg **13**, 20 mg **16**, 5 mg **12** und 100 mg **18**, während 300 g oberirdische Teile 50 mg **4** lieferten.

Helianthus tuberosus (Herbar Nr. RMK 7711, West Virginia). 40 g Wurzeln lieferten 20 mg **3**, 130 mg **11**,

100 mg **13** und 140 mg **14** (Ether-Petrol, 2:1), während 250 g oberirdische Teile 15 mg **4**, 5 mg **7**, 20 mg Phytol, 60 mg **11**, 40 mg **13** und 5 mg **15** lieferten.

Helianthus angustifolius (Herbar Nr. LV 78/25, Louisiana). 30 g Wurzeln ergaben 7 mg **1**, 15 mg **2** (Ether-Petrol, 1:1), 15 mg **3**, 20 mg **11**, 10 mg **12** (als **12a** isoliert, Ether-Petrol, 1:10) und 30 mg **13**, während 1 kg oberirdische Teile 20 mg **4**, 500 mg **11**, 500 mg **12** (als **12a** isoliert, Trennung von **11a** durch DC am AgNO_3 imprägniertem Si gel), 800 mg **13** und 30 mg **16** lieferten.

Helianthus decapetalus (Herbar Nr. RMK 7710, West Virginia). 20 g Wurzeln ergaben 2,5 mg **9** (Petrol), 3 mg **10** (Ether-Petrol, 1:10), 50 mg **11**, 40 mg **14** und 60 mg **20** (Ether-Petrol, 2:1), während 200 g oberirdische Teile 250 mg **4**, 120 mg **8**, 300 mg **11**, 2 mg **13**, 20 mg **14**, 15 mg **19** (Ether-Petrol, 2:1) und 355 mg **20-22** (ca 60:8:1), die als Methylester getrennt wurden ($\text{Bzl}-\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{Et}_2\text{O}$, 10:10:1) mehrfach.

(-)-**Biformen** (**9**). Farbloses Öl, MS: $\text{M}^+ m/e$ 272,250 (18%) ($\text{C}_{20}\text{H}_{32}$); $-\text{Me}$ 257 (29); $-\text{C}_4\text{H}_8$ 216 (17); 216 $-\text{Me}$ 201 (20); $-\text{C}_6\text{H}_9$ 191 (14); C_6H_9^+ 81 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-16,0 \quad -17,2 \quad -20,0 \quad -37,2} \quad (c = 0,25).$$

(-)-18-Oxo-biformen (**10**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 2700, 1730 (CHO), 3100, 1645, 915 ($\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}=\text{CH}_2$); MS: $\text{M}^+ m/e$ 286,230 (10%) ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$); $-\text{CHO}$ 257 (28); C_6H_9^+ 81 (100).

12.13-E-Ozicsäuremethylester (**12a**). Farbloses Öl, MS: $\text{M}^+ m/e$ 316,240 (55%) ($\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2$); $-\text{Me}$ 301 (18); $-\text{CO}_2\text{Me}$ 257 (35); $-\text{HCO}_2\text{Me}$ 256 (33); 256 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}=\text{CH}_2$ 175 (78); $\text{C}_9\text{H}_{13}^+$ 121 (100). IR cm^{-1} : 1720, 1240 (CO_2R , äquatorial), 1640, 890 ($\text{CH}=\text{CH}_2$).

12 α -Acetoxy-ent-kaurensäuremethylester (**14a**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1730, 1240 (OAc, CO_2R); 1155 (axialer Ester); MS: $\text{M}^+ m/e$ 374,246 (24%) ($\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4$); $-\text{HOAc}$ 314 (100); 314 $-\text{Me}$ 299 (32); 314 $-\text{MeOH}$ 282 (4); 314 $-\text{CO}_2\text{Me}$ 255 (30); $-\text{HCO}_2\text{Me}$ 254 (17); 254 $-\text{Me}$ 239 (15); MeCO^+ 43 (59).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-38 \quad -39 \quad -44 \quad -70} \quad (c = 1,9).$$

20 mg **14a** in 1 ml MeOH erwärmte man 30 min mit 0,5 ml 2 N KOH. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 12 mg **19b**, farbloses Öl, ^1H -NMR-Spektrum s. Tabelle 3. 12 mg **14b** in 1 ml CH_2Cl_2 rührte man 3 hr mit 20 mg Pyridin-chlorochromat. Nach DC (Ether-Petrol, 1:1) erhielt man 8 mg **14c**, ^1H -NMR s. Tabelle 3. 8 mg **14c** in 1 ml MeOH reduzierte man mit 20 mg NaBH_4 und erwärmte das Reduktionsprodukt 1 hr in 0,5 ml Ac_2O auf 70° . Nach Eindampfen i. Vak. erhielt man 6 mg **14a** und 2 mg **14d**, farbloses Öl, ^1H -NMR s. Tabelle 3.

11 α -Acetoxy-atisirensäuremethylester (**19a**). Farbloses Öl, MS: $\text{M}^+ m/e$ 374,246 (14%) ($\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4$); $-\text{MeOH}$ 342 (3); $-\text{Keten}$ 332 (7); $-\text{HOAc}$ 314 (100); 314 $-\text{CO}_2\text{Me}$ 255 (45); MeCO^+ 43 (71). 15 mg **19a** erwärmte man 18 hr in 1 ml MeOH mit 0,5 ml 2 N KOH. Nach üblichem Aufarbeiten isolierte man nur Spuren von **19a** und kein definiertes Verseifungsprodukt.

13 α -Angeloyloxy-atisirensäure (**20**). Zähes, farbloses Öl, MS: $\text{M}^+ m/e$ 400 (1%) ($\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_4$); $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 356,235 ($\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_3$) (3,5); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 300 (14); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100). Mit Diazomethan erhielt man **20a**, farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1725 (CO_2R), 1720, 1650 ($\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$), 1160 (axialer Ester); MS: $\text{M}^+ m/e$ 414,277 (7%) ($\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_4$);

$-C_2H_4O$ 370 (10); $-C_4H_7CO_2$ 314 (54); 314 $-Me$ 299 (10); 314 $-CO_2Me$ 255 (25); $C_4H_7CO^+$ 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-67,4} \quad \frac{578}{-70,1} \quad \frac{546}{-79,8} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-135,5} \quad (c = 2,55).$$

50 mg **20a** verseifte man wie bei **14a** und erhielt 35 mg **20b**, farblose Kristalle aus Ether-Petrol, Schmp. 174°. IR cm^{-1} : 3620 (OH); 1720 (CO_2R), 1650, 890 ($C=CH_2$); MS: M^+ m/e 332,235 (17%) ($C_{21}H_{32}O_3$); $-H_2O$ 314 (16); $-C_2H_4O$ 288,209 (100) ($C_{19}H_{28}O_2$); 288 $-Me$ 273 (20); 314 $-CO_2Me$ 255 (28).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-92} \quad \frac{578}{-96} \quad \frac{546}{-109} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-183} \quad (c = 2,0).$$

Analog erhielt man aus **21a** und **22a** den Alkohol **20b**. 20 mg **20b** wurden wie oben mit Pyridinchlorochromat 6 hr oxydiert. Nach DC (Ether-Petrol, 1:3) erhielt man 15 mg **20c**, farblose Kristalle aus Ether-Petrol. Schmp. 196–202° (sublimiert). IR cm^{-1} : 1715 (CO , CO_2R), 1650, 895 ($C=CH_2$); MS: M^+ m/e 330,220 (30%) ($C_{21}H_{30}O_3$); $-C_2H_4O$ 286 (18); 286 $-Me$ 271 (17); $C_{11}H_{17}^+$ 149 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-91,5} \quad \frac{578}{-93,8} \quad \frac{546}{-109,2} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-210,8} \quad (c = 0,65).$$

15 mg **20c** wurden analog [24] in das Tosylhydrazon übergeführt und mit 18 mg $NaBH_3CN$ reduziert. Man erhielt 10 mg **20c**, farbloses Öl, 1H -NMR identisch mit denen authentischer Proben. 20 mg **20b** wurden in $CHCl_3$ mit 25 mg m -Chlorperbenzoesäure in Gegenwart von $NaHCO_3$ 2 hr umgesetzt. Nach DC (Ether-Petrol, 4:1) erhielt man i. Verh. 1:1 zwei epimere 16,17-Epoxide, **23a** und **23b**. MS: M^+ m/e 348 (12%); $-H_2O$ 330 (53); $-C_2H_4O$ 304 (20); $-CO_2Me$ 289 (48); $C_3H_7^+$ 43 (100). 1H -NMR ($CDCl_3$): **23b**: 3 α -H $d(br)$ 2,18; **23a**: 13-H $ddd(br)$ 4,36; 17-H d 2,71 und d 2,67; **23b**: 13-H $ddd(br)$ 4,20; 17-H d 2,73 und d 2,68; 10 mg **20a** in 2 ml absol. Ether erwärmte man 1 hr mit 20 mg $LiAlH_4$ zum Sieden. Nach Zersetzen mit verd. H_2SO_4 nahm man in Ether auf und reinigte durch DC (Ether). Man erhielt 5 mg **20d**, farbloses Öl, MS: M^+ m/e 304 (12%); $-H_2O$ 286 (12); $-CH_2OH$ 273 (100); $-C_2H_4O$ 260 (65); 273 $-H_2O$ 255 (57).

13 α -Isovaleryloxy-atlisirensäuremethylester (**21a**). Farbloses Öl, MS: M^+ m/e 416,293 (47%) ($C_{26}H_{40}O_4$); $-C_2H_4O$ 372 (25); $-C_4H_9CO_2H$ 314 (100); 314 $-Me$ 299 (19); 314 $-CO_2Me$ 255 (45); $C_4H_7CO^+$ 85 (75).

13 α -Isobutyryloxy-atlisirensäuremethylester (**22a**). Farbloses Öl, MS: M^+ m/e 402,277 (9%) ($C_{25}H_{38}O_4$); $-C_2H_4O$ 258 (7); $-C_3H_7CO_2H$ 314 (100); 314 $-Me$ 299 (36); 314 $-CO_2Me$ 255 (46); $C_3H_7CO^+$ 71 (25).

8-Acetoxy-pentadeca-1.6c.14-trien-9.11-diin-13-ol (**2**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3600 (OH), 2170 ($C\equiv C$), 1750, 1240 (OAc), 3095, 1650, 915 ($CH=CH_2$); MS: (CI): $M+1$ 273 ($C_{17}H_{20}O_3$) (4%); $-H_2O$ 255 (15); $-HOAc$ 213 (100); 213 $-H_2O$ 195 (28); 1H -NMR ($CDCl_3$): s 2,07 (OAc), ddd 5,02 (1t-H, $J=17$, 1,5, 1,5); ddt 4,97 (1c-H, $J=10$, 1,5, 1,5); ddt 5,79 (2-H, $J=17,10$, 7); $dt(br)$ 2,08 (3-H, $J=7$, 7); π 1,50 (4-H, $J=7$, 7); ddt 2,18 (5-H, $J=1$, 7, 7); $dt(br)$ 5,67 (6-H, $J=11$, 7); ddt 5,49 (7-H, $J=11$, 8,5); dt 6,15 (8-H,

$J=8,5$, 1); $d(br)$ 4,94 (13-H, $J=5$); ddd 5,94 (14-H, $J=17$, 10, 5); ddd 5,26 (15c-H, $J=10$, 1, 1); ddd 5,47 (15t-H, $J=17$, 1, 1).

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. LeVan für das Pflanzenmaterial.

LITERATUR

- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
- Ortega, A. und Romo de Vivar, A. (1970) *Rev. Latinoam. Quim.* **1**, 81.
- Morimoto, H., Sanno, Y. und Oshio, H. (1966) *Tetrahedron* **22**, 3173.
- Holub, M. und Samek, Z. (1977) *Collect. Czech. Chem. Commun.* **42**, 1053.
- Herz, W. und De Groote, R. (1977) *Phytochemistry* **16**, 1307.
- Kupchan, S. M., Maruyama, T. M. und Britton, R. W. (1973) *J. Org. Chem.* **38**, 1260.
- Ohno, N. und Mabry, T. J. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1003.
- Bohlmann, F. und Dutta, L. (1979) *Phytochemistry* **18**, 676.
- Pyrek, J. St. (1970) *Tetrahedron* **26**, 5029.
- Bjeldanes, L. F. und Geissman, T. A. (1972) *Phytochemistry* **11**, 327.
- Usubillaga, A., de Hernandez, J., Perez, N. und Kiriakidis, M. (1973) *Phytochemistry* **12**, 2999.
- Homberg, E. E. und Schiller, H. P. K. (1973) *Phytochemistry* **12**, 1767.
- Jachymczyk, W. und Kasprzyk, Z. (1962) *Rocz. Chem.* **36**, 1615.
- Neumann, J. (1962) *Phyton* **18**, 95.
- Dieterman, L. J., Lin, C. Y., Rohrbaugh, L. M. und Wender, S. H. (1964) *Arch. Biochem Biophys.* **106**, 275.
- Bohlmann, F., Knoll, K.-H., Robinson, H. und King, R. M. (1980) *Phytochemistry* **19**, 107.
- Stipanovic, R. D., O'Brien, D. H., Rogers, C. E. und Thompson, T. E. (1979) *J. Agric. Food Chem.* **27**, 458, haben inzwischen aus *Helianthus occidentalis* ebenfalls **11** und **12** isoliert.
- Bohlmann, F. und Czerson, H. (1979) *Phytochemistry* **18**, 115.
- Bohlmann, F. und Grenz, M. (1978) *Chem. Ber.* **111**, 1509.
- Pinar, M., Rodriguez, B. und Alemany, A. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1637.
- Bevan, C. W., Ekong, D. E. V. und Okugin, J. I. (1968) *J. Chem. Soc. C* 1063.
- Bohlmann, F. und LeVan, N. (1979) *Phytochemistry* **16**, 579.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 791.
- Hutchins, R. O., Milewski, C. A. und Maryanoff, B. E. (1973) *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3662.