

NEUE MELAMPOLIDE AUS *SMALLANTHUS FRUTICOSUS**FERDINAND BOHLMANN,[†] JÜRGEN ZIESCHE,[†] 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 10 August 1979)

Key Word Index—*Smallanthus fruticosus*; Compositae; new melampolides; sesquiterpene lactones.

Die Gattung *Smallanthus* enthält wie andere Gattungen der Subtribus Melampodiinae (Tribus Heliantheae) vor allem Sesquiterpenlactone vom Typ der Melampolide [1-4]. Wir haben jetzt erneut *S. fruticosus* (Benth.) H. Robins. (= *Polymnia fruticosa* Benth.) untersucht, da bei der ersten Untersuchung [5] nicht genügend Material zur Verfügung stand. Die Wurzeln ergeben neben **1** und **2** die Ent-Kauren-Derivate **7-15**, die auch aus *S. uvedalia* isoliert wurden [4], das Labdan-Derivat **16**, das Acetophenon-Derivat **5** sowie das noch nicht bekannte Carbinol **6**, das durch Reduktion von **5** darstellbar ist, so dass die Struktur gesichert ist. Die oberirdischen Teile enthalten **1**, **3**, **4**, ein Gemisch von Palmitin-, Stearin-, Linol- und Linolensäure sowie die bekannten Melampolide **17**, **19** und **21**. Daneben isoliert man in sehr kleinen Mengen zwei weitere Lactone, bei denen es sich aufgrund der ¹H NMR-Spektren um **18** und **20** handeln muss. Bei **18** handelt es sich um ein Melampolid, das sich von dem kürzlich isolierten 2-Methylacrylat aus *Acanthospermum*-Arten [3, 4] nur durch den Esterrest an C-8 unterscheidet. Entsprechend sind die ¹H NMR-Daten weitgehend identisch (s. Tabelle 1). **20** ist das Acetat des bekannten Longipilins [6] bzw. die Vorstufe des Enhydrins (**21**). Auch hier lässt sich

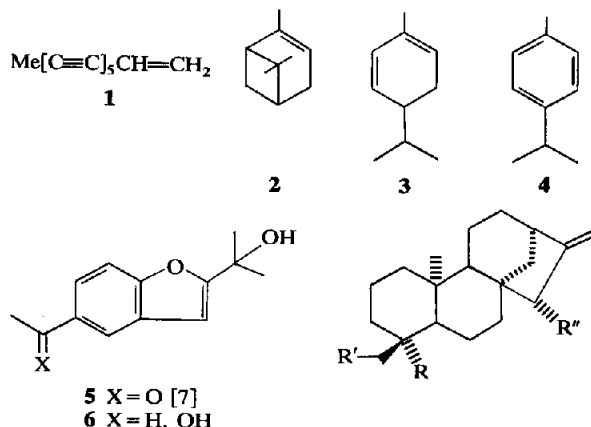
Tabelle 1. ¹H NMR-Daten von **18** und **20**
(270 MHz, CDCl₃)

	18	20
1-H	dd 6,75	dd 7,15
5-H	d(br) 4,92	d 2,68
6β-H	dd 5,09	dd 4,29
7α-H	m 2,63	d(br) 2,99
8α-H	dd 6,81	dd 6,74
8β-H	dd 5,31	d 5,86
13-H	d 6,29	d 6,36
13'-H	d 5,84	d 5,93
14-H	d 9,48	—
15-H	d 2,01	s 1,71
OAc	s 1,96	s 2,02
OAng	qq 6,08	qq 6,10
	dq 1,95	dq 1,95
	dq 1,83	dq 1,79
OMe	—	s 3,84

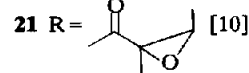
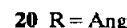
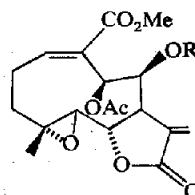
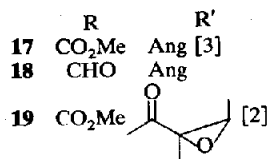
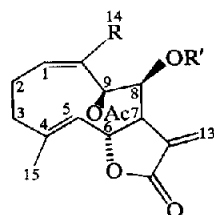
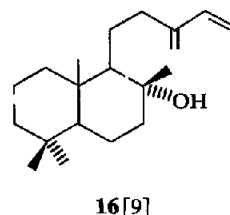
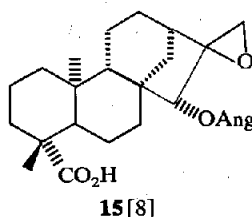
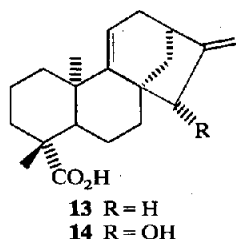
J (Hz): 1,2 = 9; 1,2' = 7; 5,6 = 6,7 = 10; 7,8 = 1,5; 7,13 = 3,5; 7,13' = 3; 7,8 = 1,5; 8,9 = 9; 9,14 = 2.

aus den praktisch identischen ¹H NMR-Spektren [6] die Struktur sofort ableiten. Die Lagen der Signale für 8- und 9-H entsprechen völlig denen analoger Diester, so dass auch die relative Stellung der beiden Esterreste weitgehend gesichert sein dürfte.

* 261. Mitt. in der Serie: "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 260. Mitt.: Bohlmann, F. Jakupovic, J., Dutta, L. und Goodman, M. (1980) *Phytochemistry* **19**, (im Druck).



7 $\text{R}=\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$
8 $\text{R}=\text{CHO}$; $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$
9 $\text{R}=\text{CO}_2\text{H}$; $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$
10 $\text{R}=\text{CO}_2\text{H}$; $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}''=\text{OAng}$
11 $\text{R}=\text{CO}_2\text{H}$; $\text{R}'=\text{CH}_2\text{OAng}$; $\text{R}''=\text{H}$
12 $\text{R}=\text{CO}_2\text{H}$; $\text{R}'=\text{CH}_2\text{OSen}$; $\text{R}''=\text{H}$



Die jetzt vorliegenden Ergebnisse bestätigen die Zugehörigkeit der untersuchten Art zur Gattung *Smallanthus*, da die Arten der Gattung *Polymnia* bisher keine Melampolide ergeben haben. Die Kauren-Derivate kommen auch bei *Polymnia*-Arten und anderen Vertretern der Subtribus Melampodiinae sehr verbreitet vor.

EXPERIMENTELLES

IR: CCl₄; ¹H NMR: 270 MHz, TMS als innerer Standard; MS: 70 eV, Direkteinlass; optische Rotation: CHCl₃. Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile (Herbar Nr. RMK 7791, in Ecuador gesammelt) extrahierte man mit Ether-Petrol, 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte 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 ¹H NMR-Spektren mit denen von authentischem Material. 200 g Wurzeln ergaben 1 mg 1, 120 mg 2, 10 mg 5, 2 mg 6 (Ether), 10 mg 7, 30 mg 8, 700 mg 9, 80 mg 10, 40 mg 11, 20 mg 12, 100 mg 13, 2 mg 14, 30 mg 15 und 200 mg 16, während 300 g oberirdische Teile 0.1 mg 1, 15 mg 3, 15 mg 4, 800 mg 9, 30 mg 10, 25 mg 11, 25 mg 12, 300 mg 13, 300 mg 16, 30 mg eines Gemisches von Palmitin-, Stearin-, Linol- und Linolensäure, 10 mg 17, 2 mg 18 (C₆H₆-CH₂Cl₂-Ether, 1:1:1), 10 mg 19, 1.5 mg 20 (Ether-Petrol, 1:1, 3x) und 19 mg 21 lieferten.

5-[1'-Hydroxyethyl]-2---1'-hydroxyisopropyl]-benzofuran (6). Farbloses Öl, IR cm⁻¹: 3610 (OH), 1466, 1450, 1380, 1265, 1190; M⁺ m/e 220, 110 (14%) (C₁₃H₁₆O₃); -Me 205 (48); C₃H₇⁺ 43 (100); ¹H NMR (CDCl₃): d 6,56 (3-H, J = 1 Hz); d 7,54 (4-H, J = 2 Hz); dd 7,29 (6-H, J = 8,5 Hz, 2); d(br) 7,42 (7-H, J = 8,5 Hz); q 4,99 (8-H, J = 6,5 Hz); d 1,54 (9-H, J = 6,5 Hz); s 1,68 (11,12 Hz). Durch Boranat-Reduktion von 5 erhielt man in 80 proz. Ausb. 6, identisch mit dem Naturstoff.

8β-Angeloyloxy-9α-acetoxy-14-oxoacanthospermolid (18). Farbloses, zähes Öl, IR cm⁻¹: 1780 (γ-Lacton), 1740, 1240

(OAc), 1700 (C=CCO₂R); MS: M⁺ m/e 402, 168 (14%) (C₂₂H₂₆O₇); -HOAc 342 (10); 342 -C₄H₇CO₂H 242 (20); 240 -CHO 213 (11); C₄H₇CO⁺ 83 (100); MeCO⁺ 43 (24).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-4,4} \frac{578}{-5,6} \frac{546}{-8,8} \frac{436}{-34,4} \text{ nm} \quad (c = 0,2).$$

Longipilinacetat (20). Zähes, farbloses Öl, IR cm⁻¹: 1780 (γ-Lacton), 1740, 1240 (OAc), 1725 (C=CCO₂R); MS: M⁺ m/e 448, 173 (15%) (C₂₃H₂₈O₉); -HOAc 388 (23); -C₄H₇CO₂H 348 (25); C₄H₇CO⁺ 83 (100); 43 (52).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-12,5} \frac{578}{-16,3} \frac{546}{-21,3} \frac{436}{-62,5} \text{ nm} \quad (c = 0,1).$$

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

LITERATUR

- Herz W. und Bhat, S. V. (1970) *J. Org. Chem.* **35**, 2605.
- LeVan, N. und Fischer, N. H. (1979) *Phytochemistry* **18**, 851.
- Bohlmann, F., Jakupovic, J., Zdero, C., King, R. M. und Robinson, H. (1979) *Phytochemistry* **18**, 625.
- Bohlmann, F., Knoll, K.-H., Robinson, H. und King, R. M. (1980) *Phytochemistry* **19**, 107.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* **16**, 492.
- Seaman, F. C. und Fischer, N. H. (1978) *Phytochemistry* **17**, 2131.
- Bohlmann, F., Zitzkowsky, P., Suwita, A. und Fiedler, L. (1978) *Phytochemistry* **17**, 2136.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* **16**, 786.
- Ekman, R., Sjöholm, R. und Hannus, K. (1977) *Acta Chem. Scand.* **31**, 921.
- Ali, E., Dastidar, P. P. G., Pakrashi, S. C., Durham, L. T. und Duffield, A. M. (1972) *Tetrahedron* **28**, 2285.