

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 <sup>1</sup>H 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 <sup>1</sup>H 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

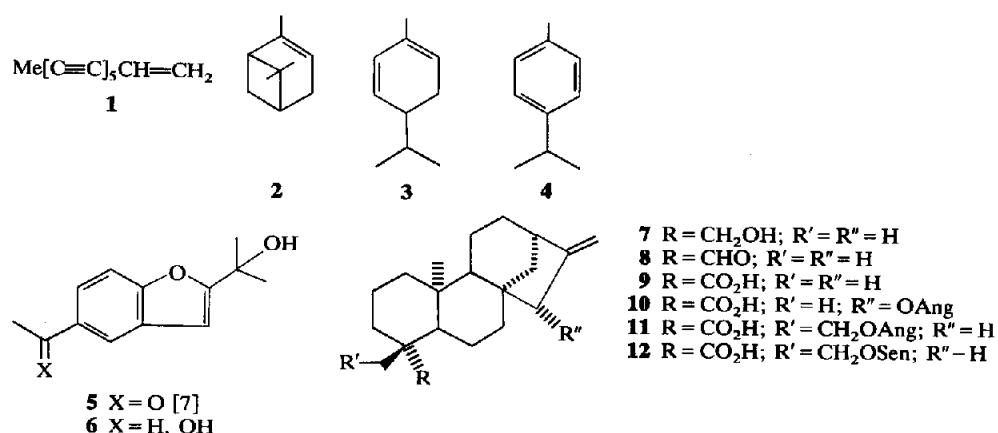
Tabelle 1. <sup>1</sup>H NMR-Daten von **18** und **20**  
(270 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

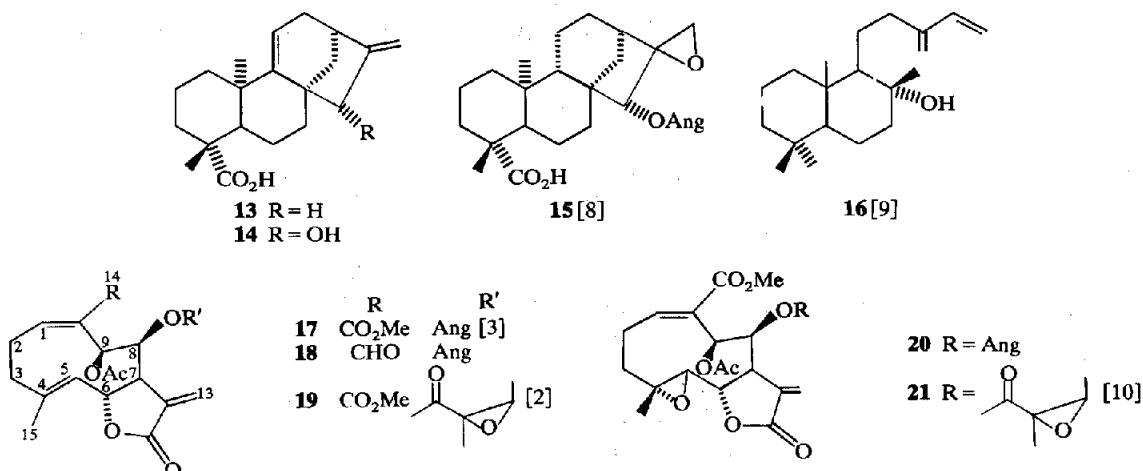
	<b>18</b>	<b>20</b>
1-H	dd 6,75	dd 7,15
5-H	d(br) 4,92	d 2,68
6β-H	dd 5,09	dd 4,29
7α-H	m 2,63	d(br) 2,99
8α-H	dd 6,81	dd 6,74
8β-H	dd 5,31	d 5,86
13-H	d 6,29	d 6,36
13'-H	d 5,84	d 5,93
14-H	d 9,48	—
15-H	d 2,01	s 1,71
OAc	s 1,96	s 2,02
OAng	qq 6,08	qq 6,10
	dq 1,95	dq 1,95
	dq 1,83	dq 1,79
OMe	—	s 3,84

*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 <sup>1</sup>H 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).





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:  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H}$  NMR: 270 MHz, TMS als innerer Standard; MS: 70 eV, Direkteinlass; optische Rotation:  $\text{CHCl}_3$ . 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  $^1\text{H}$  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** ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{--CH}_2\text{Cl}_2$ -Ether, 1:1:1), 10 mg **19**, 1,5 mg **20** (Ether-Petrol, 1:1, 3×) und 19 mg **21** lieferten.

5-[1'-Hydroxyethyl]-2---1'-hydroxyisopropyl]-benzofuran (**6**). Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3610 (OH), 1466, 1450, 1380, 1265, 1190;  $\text{M}^+$   $m/e$  220, 110 (14%) ( $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): *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.

$8\beta$ -Angeloxy-9 $\alpha$ -acetoxy-14-oxoanthospermolid (**18**). Farbloses, zähes Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 1780 ( $\gamma$ -Lacton), 1740, 1240

( $\text{OAc}$ ), 1700 ( $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ ); MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  402, 168 (14%) ( $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_7$ );  $-\text{HOAc}$  342 (10); 342  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  242 (20); 240  $-\text{CHO}$  213 (11);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100);  $\text{MeCO}^+$  43 (24).

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

*Longipilinacetat* (**20**). Zähes, farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 1780 ( $\gamma$ -Lacton), 1740, 1240 ( $\text{OAc}$ ), 1725 ( $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ ); MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  448, 173 (15%) ( $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_9$ );  $-\text{HOAc}$  388 (23);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  348 (25);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100); 43 (52).

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

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

#### LITERATUR

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