

NEUE EUDESMANOLIDE AUS *STEIRACTINIA MOLLIS**

FERDINAND BOHLMANN†, KARL-HEINZ KNOLL†, HAROLD ROBINSON‡ und ROBERT M. KING‡

†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 31 Juli 1979)

Key Word Index—*Steiractinia mollis*; Compositae; sesquiterpene lactones; eudesmanolides; ivangustin derivatives; kaurene derivatives; diterpenoids.

Aus der südamerikanischen Gattung *Steiractinia* (Tribus Heliantheae, Subtribus Verbesininae) ist bisher erst ein Vertreter chemisch untersucht worden [1]. Wie bei vielen anderen Arten dieser Subtribus ergab diese Pflanze vor allem Ent-Kauren-Derivate. Auch die Wurzeln von *St. mollis* Blake enthalten neben 1 die Ent-Kauren-Derivate 2-8, während die oberirdischen Teile neben 1-8, Oleanolsäure (10) und Naringenin (9) zwei Sesquiterpenlactone liefern. Eingehende ¹H NMR-spektroskopische Untersuchungen führen zu den Konstitutionen 11 und 12 (s. Tabelle 1).

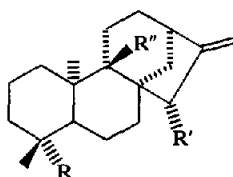
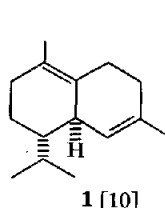
Es handelt sich also um Derivate des Ivangustins (13) [2]. Die relative Stellung des Esterrestes bei 12 und damit das Vorliegen eines 8.12-Lactons folgt aus der tiefen Lage des Signals für 6-H. Die Kopplungen für 8-H zeigen weiterhin, dass 12 in der gleichen Konformation vorliegt wie die Alantolactone mit quasiaxialer Stellung der O-Funktion an C-8. Die sehr kleine Kopplung *J*_{6,7} ist dann am besten mit einem β -ständigen Esterrest an C-6 vereinbar, wenn man die entsprechenden Dreiding-Modelle analysiert. Die β -Stellung der OH-Gruppe an C-1 folgt ebenfalls aus den Kopplungen (*J*=9 und 7,5), die denen von 13 entsprechen. Alle Daten von 11 sind denen von 12 weitgehend analog, wenn man von den zu erwartenden Verschiebungen der Signale der Nachbarpro-

Tabelle 1. ¹H NMR-Daten von 11, 12 und 14 (270 MHz, CDCl₃, TMS als innerer Standard)

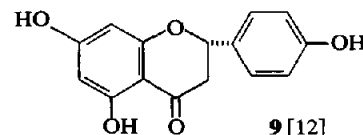
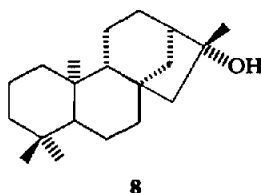
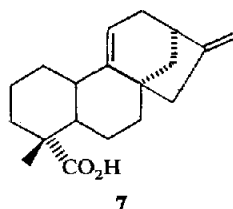
| | 11 | 12 | 14 |
|---------------|------------|------------|------------|
| 1 α -H | dd 4,87 | dd 3,77 | dd 5,01 |
| 2-H | m 1,8 | m 1,73 | m 1,85 |
| 3 α -H | | | |
| | m 2,12 | m 2,14 | m 2,3 |
| 3 β -H | | | |
| 6 α -H | d 5,97 | d 5,87 | s(br) 5,79 |
| 7 α -H | dddd 3,41 | dddd 3,44 | d 2,95 |
| 8 α -H | ddd 4,83 | ddd 4,85 | ddd 5,44 |
| 9 α -H | dd 1,95 | dd 1,89 | dd 1,98 |
| 9 β -H | dd 2,08 | dd 2,56 | dd 2,31 |
| 13-H | d 6,35 | d 6,33 | m 2,2 |
| 13'-H | d 5,84 | d 5,85 | m 1,85 |
| 14-H | s 1,22 | s 1,10 | s 1,30 |
| 15-H | s(br) 1,71 | s(br) 1,65 | s(br) 1,76 |
| 16-H | — | — | ddd 4,93 |
| 16'-H | — | — | ddd 4,67 |
| OCOR | qq 6,89 | qq 6,88 | qq 6,84 |
| | dq 1,84 | dq 1,82 | d(br) 1,82 |
| | dq 1,87 | s(br) 1,86 | s(br) 1,84 |
| OAc | s 2,09 | — | s 2,12 |

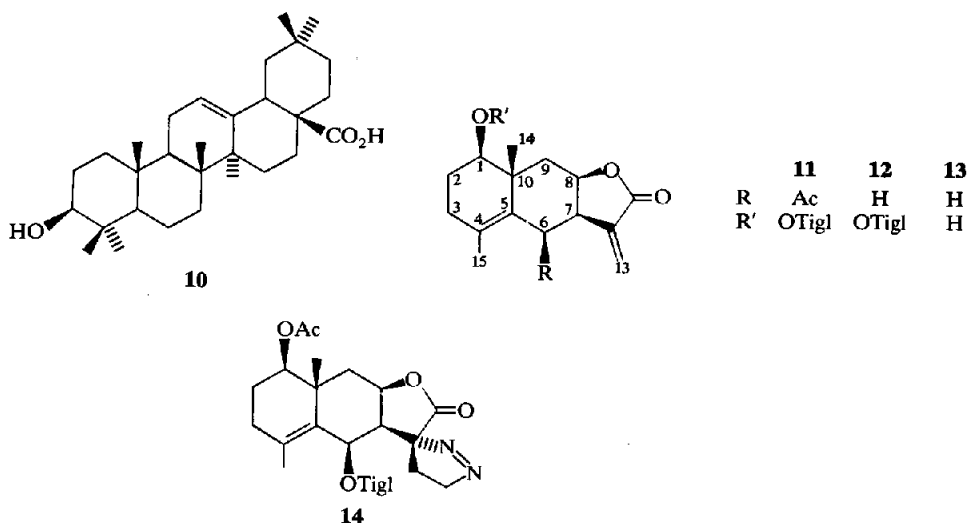
J (Hz): bei 11: 1,2 α =4,5; 1,2 β =11; 6 α ,7 α =1,5; 7 α ,8 α =8; 7 α ,13=2; 8 α ,9 α =3,5; 8 α ,9 β =5,5; 9 α ,9 β =15; bei 12: 1,2 α =7; 1,2 β =9,5; 6 α ,7 α =1,5; 7 α ,8 α =8; 7,13=2; 8 α ,9 α =3; 8 α ,9 β =4; 9 α ,9 β =15; bei 14: 1,2 α =4,5; 1,2 β =11; 6 α ,7 α <0,5; 7 α ,8 α =7; 8 α ,9 α =3; 8 α ,9 β =5,5; 9 α ,9 β =15; 13,16=3,5; 13,16'=9; 13',16=9; 13',16'=18.

*255. Mitt. in der Serie: "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 254. Mitt.: Bohlmann, F., Zdero, C., King, R. M. und Robinson, H. (1980) *Phytochemistry* 19, 689.



| | 2 | 3 | 4 | 5 [11] | 6 [11] |
|-----|-------------------|-----|--------------------|-------------------|-------------------|
| R | CO ₂ H | CHO | CH ₂ OH | CO ₂ H | CO ₂ H |
| R' | H | H | H | OAng | OAng |
| R'' | H | H | H | H | OH |





tonen absieht. Entsprechend liefert die Acetylierung von **12** das Acetat **11**. Die Addition von Diazomethan erfolgt, wie die ^1H NMR-Daten zeigen, nur von der α -Seite und man isoliert das Pyrazolin **14**. Dieses stützt die 6β -Konfiguration. Die Zuordnungen wurden in allen Fällen durch Doppelresonanz-Experimente überprüft.

Eudesmanolide sind bisher selten aus der Subtribus Verbesininae isoliert worden [1]. Jedoch kommen Eudesman-Derivate bei *Verbesina* relativ häufig vor [1]. Kauren-Derivate sind degegen in dieser Subtribus sehr verbreitet [3–9].

EXPERIMENTELLES

IR: Beckmann IR 9, CCl_4 ; ^1H NMR: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direktionlass; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . Die lufttrocken zerkleinerten, in Ecuador gesammelten Pflanzenteile (Herbar Nr. RMK 7737) extrahierte man mit Ether-Petrol, 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel GF 254). Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Spektrenvergleich (IR, NMR). 200 g Wurzeln ergaben 40 mg **1**, 200 mg **2**, 45 mg **3**, 30 mg **4**, 40 mg **5**, 300 mg **6**, 200 mg **7** und 30 mg **8**, während 200 mg oberirdische Teile 60 mg **1**, 600 mg **2**, 90 mg **3**, 20 mg **4**, 30 mg **5**, 250 mg **6**, 300 mg **7**, 20 mg **8**, 10 mg **9**, 25 mg **10**, 20 mg **11** (Ether-Petrol, 1:1) und 23 mg **12** (Ether-Petrol, 3:1) lieferten.

6 β -Tiglinoyloxy-ivangustinacetat (11). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1780 (γ -Lacton), 1750, 1250 (OAc), 1715, 1655 ($\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$); MS: M^+ m/e –; $-\text{HOAc}$ 328 (0,5%); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 288 (1); 288 $-\text{HOAc}$ 288,155 (27) ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); 83 $-\text{CO}$ 55 (37); MeCO^+ 43 (3).

$$[\alpha]_{24}^{20} = \frac{587}{+49,0} \quad \frac{578}{+49,3} \quad \frac{546 \text{ nm}}{+56,7} \quad (c = 1,0).$$

10 mg **11** in 1 ml Ether versetzte man mit etherischer Diazomethan-Lösung und dampfte nach 2 min ein. Nach DC (Ether-Petrol, 1:1) erhielt man 8 mg **14**, farbloses Öl, ^1H NMR s. Tabelle 1.

6 β -Tiglinoyloxy-ivangustin (12). Zähes, farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3620 (OH), 1775 (γ -Lacton), 1715, 1658 ($\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$); MS: M^+ m/e 346,178 (1,5%) ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$); $-\text{H}_2\text{O}$ 328 (1,5); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 246 (43); 246 $-\text{H}_2\text{O}$ 228 (23); 246 $-\text{CO}_2$ 202 (58); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); 83 $-\text{CO}$ 55 (35).

$$[\alpha]_{24}^{20} = \frac{589}{+43,2} \quad \frac{578}{+43,2} \quad \frac{546}{+50,6} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+101,2} \quad (c = 2,0).$$

5 mg **12** erwärmte man 30 min mit Ac_2O auf 70° . Nach Eindampfen i. Vak. erhielt man nach DC 3 mg eines Acetats, das mit **11** identisch ist.

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

LITERATUR

- Bohlmann, F. und Lonitz, M. (1978) *Chem. Ber.* **111**, 843 (dort weitere Lit.).
- Herz, W., Sumi, Y., Sudarsanam, V. und Raulais, D. (1967) *J. Org. Chem.* **32**, 3658.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1310.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* **16**, 786.
- Cabellero, Y. und Walls, F. (1970) *Bol. Inst. Quim. Univ. Nac. Auton. Mex.* **22**, 79.
- Bohlmann, F. und Jakupovic, J. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1677.
- Bohlmann, F. und Le Van, N. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1957.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 492.
- Quijano, L., Caldron, J. S., Gomez, F. und Rios, T. (1979) *Phytochemistry* **18**, 843.
- Nagasampagi, B. A., Yankov, L. und Dev, S. (1968) *Tetrahedron Letters* 1913.
- Bohlmann, F. und Le Van, N. (1977) *Phytochemistry* **16**, 579.
- Hasegawa, M. und Shirto, T. (1957) *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 450.