

BACCHOTRICUNEATIN A UND B, ZWEI NEUE DITERPENLACTONE  
AUS BACCHARIS TRICUNEATA VAR. TRIC.

Hildebert Wagner, Renate Seitz, Vedantha Mohan Chari und Hermann Lotter  
Institut für pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München (BRD)

und

Werner Herz

Department of Chemistry, The Florida State University, Tallahassee, Florida 32306, USA

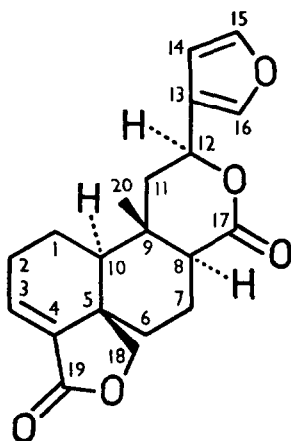
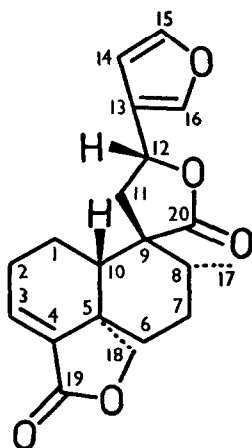
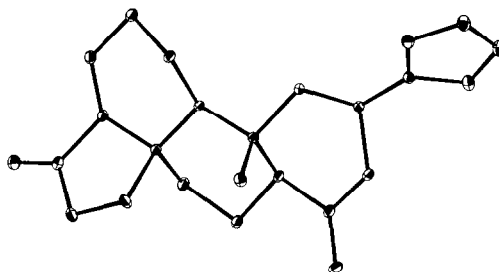
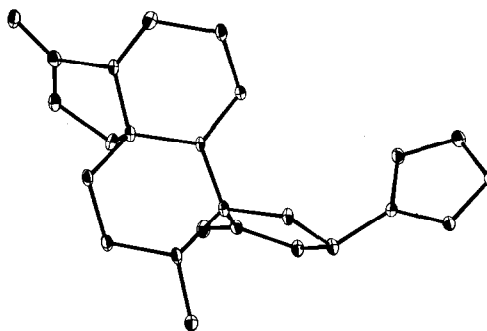
(Received in Germany 13 June 1977; received in UK for publication 12 July 1977)

Aus Baccharis tricuneata var. tricuneata (Tribus Astereae) wurden neben den Flavonen Cirsimaritin und Cirsiliol, Scopolin, Scopoletin und Chlorogensäure zwei neue miteinander strukturisomere Furan-diterpenlactone (A, B) vom Clerodantyp isoliert und durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und MS-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Bacchotricuneatin A (1):  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$  ( $M^+$  342) Smp. = 239-241° ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ ),  $[\alpha]_D^{25} = -121.4$  ( $c = 0.936$  i.  $\text{CHCl}_3$ ); UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 210 (12094) und 239 nm (2351); IR (KBr): 3150, 1500, 870 (Furan), 1750 ( $\alpha, \beta$  unges.  $\gamma$ -Lacton), 1725 ( $\delta$ -Lacton),  $1645\text{ cm}^{-1}$  ( $\overset{\curvearrowright}{\text{C}} = \overset{\curvearrowright}{\text{C}}$ ); Ein  $\beta$ -substituierter Furanring ergab sich aus den MS-Fragmenten  $m/e$  95, 94 und  $81^1$ ) und den Protonensignalen im NMR,  $\delta = 7.45$  (2 H, m) und  $\delta = 6.42$  (1 H br s). Das Clerodangrundgerüst mit einem  $\gamma$ -Lactonring zwischen  $\text{C}_4$  und  $\text{C}_5$  (H 18a, b  $\delta = 4.25$  und  $3.92$ ), einer konjugierten Doppelbindung in  $\Delta$  4,5-Stellung (H-3,  $\delta = 6.73$ , dd 7/3 Hz), einem zusätzlichen  $\delta$ -Lactonring benachbart zum Furanring und einer tertiären Methylgruppe am  $\text{C}_9$  ( $\delta = 0.85$ , s) war abzuleiten aus NMR-Vergleichen mit bekannten Clerodanditerpenlactonen aus Baccharis trimera<sup>2)</sup>, Baccharis conferta<sup>3)</sup> (Bacchofartin), Evodia floribunda<sup>4)</sup> (Floribundasäure) und Salvia rubescens<sup>5)</sup>. Eine Röntgenstrukturanalyse wurde mit Kristallen der Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$  durchgeführt ( $a = 12.45 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.04_3 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.34_5 \text{ \AA}$ , Dichte  $1.346 \text{ g/cm}^3$ , 4 Moleküle in der Elementarzelle). Auf einem Diffraktometer wurden 1624 unabhängige Reflexe bis  $\vartheta = 65^\circ$  gemessen und mit Wilson-Statistik skaliert. Die Struktur wurde aus den 175 höchsten E-Werten mit Direkten Methoden unter Verwendung des MULTAN 74-Programmsystems<sup>6)</sup> bestimmt. Isotrope und anisotrope Verfeinerungszyklen erbrachten einen R-Faktor von 7.5%. Demnach hat Bacchotricuneatin A Struktur 1.

Bacchotricuneatin B (2):  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$  ( $M^+$  342) Smp. = 192-193° ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$   $[\alpha]_D^{25} = -102.4$  ( $c = 0.522$  i.  $\text{CHCl}_3$ )). UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 210 (8928) und 240 nm (1538); IR (KBr): 3160, 1490, 878  $\text{cm}^{-1}$  (Furan), 1740 ( $\gamma$ -Lacton),  $1645\text{ cm}^{-1}$  ( $\overset{\curvearrowright}{\text{C}} = \overset{\curvearrowright}{\text{C}}$ ). Die entsprechenden Protonensignale für H-3 liegen bei  $\delta = 6.66$  dd 7/3 Hz, für H-18a, b bei  $\delta = 4.75$  und  $4.00$ . Zum Unterschied von Struktur 1 enthält Bacchotricuneatin B eine sekundäre  $\text{CH}_3$ -Gruppe an  $\text{C}_8$  ( $\delta = 1.12$  d) und einen spiroartig gebundenen  $\gamma$ -Lactonring in Nachbarschaft zum Furanring ( $A_2X$ -System: H-12  $\delta = 5.46$ , t, 8 Hz; H-11  $\delta = 2.51$ , 2 H, d, 8 Hz), wie es z.B. für Corylifuran aus Croton corylifolius<sup>7)</sup> charakteristisch ist. Die Struktur 2 wurde durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum und die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$ ;  $a =$

21.59<sub>5</sub> Å, b = 6.59<sub>4</sub> Å, c = 12.01<sub>1</sub> Å (Dichte 1.359 g/cm<sup>3</sup>; 4 Moleküle in der Elementarzelle). 1683 unabhängige Reflexe wurden gemessen ( $\lambda = 65^\circ$  bei CuK $\alpha$ -Strahlung). Mit Direkten Methoden wurden 24 von 25 Atomlagen gefunden; das 25. Atom zeigte eine Fouriersynthese. Die Verfeinerung endete bei R = 9.2%. Bacchotricuneatin kommt demnach Struktur 2 zu. Über die Absolutkonfiguration von 1 und 2 berichten wir zusammen mit der Struktur weiterer in der Zwischenzeit isolierter Terpene in einer Hauptmitteilung.

12

#### Literatur:

- 1) H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D.H. Williams, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Bd. 2, Holden-Day, Inc., San Francisco, S. 156 (1964)
- 2) W. Herz, A.M. Pilotti, J.K. Shuhama und W. Vichnewski, *J. Org. Chem.* (in Vorbereitung)
- 3) C. Guerrero und A. Romo de Vivar, *Rev. Latinoameric. Quim., Mexico* **4**, 178-184 (1973)
- 4) D. Billet, M. Durgeat, S. Heitz und A. Ahond, *Tetrahedron Letters* **44**, 3825-3826 (1968)
- 5) C.H. Brieskorn und T. Stehle, *Chem. Ber.* **106**, 922-928 (1973)
- 6) MULTAN 74, A System of Computer Programs by P. Main, M. Woolfson, L. Lessinger (University of York, England) und G. Germain, J.-P. Declercq (Institut Lavoisier, 1348 Louvain-La-Neuve, Belgique)
- 7) B.A. Burke, W.R. Chan, E.C. Prince, P.S. Manchand, N. Eickman und J. Clardy, *Tetrahedron* **32**, 1881-1884 (1976)