

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 155¹⁾

Neue Sesquiterpene mit anomalem Kohlenstoffgerüst aus der Tribus *Mutisieae*

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 13. März 1978

Die Arten der Tribus *Mutisieae* ergeben mehrere neue Sesquiterpene, denen wahrscheinlich die Konstitutionen 1, 2 und 7–9 zukommen und die das bisher unbekannte Isocedren-Kohlenstoffgerüst besitzen. Zwei weiteren Tetraestern kommen wahrscheinlich die Konstitutionen 12a und 12b zu. Die chemotaxonomische Bedeutung dieses neuen Sesquiterpentyps muß durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Naturally Occurring Terpene Derivatives, 155¹⁾

New Sesquiterpenes with an Anomalous Carbon Skeleton from the Tribe *Mutisieae*

Three species from the tribe *Mutisieae* afforded several new sesquiterpenes, their structures most probably being 1, 2 and 7–9, which have the hitherto unknown isocedrene carbon skeleton. Two further tetraesters probably have the structures 12a and 12b. The chemotaxonomical importance of this new type of sesquiterpenes has to be clarified by further investigations.

Aus der Tribus *Mutisieae* (Fam. *Compositae*) sind bisher nur wenige Vertreter auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Kürzlich haben wir neben Perezon-ähnlichen Verbindungen einige ungewöhnliche Cumarin-Derivate isoliert²⁾. Dabei haben wir aus *Jungia malvaefolia* auch einen Sesquiterpenaldehyd isoliert, dessen Struktur jedoch nicht völlig geklärt werden konnte. Wir haben jetzt ähnliche Verbindungen aus *Proustia pyrifolia* und *Perezia multiflora* isoliert. Alle jetzt vorhandenen Daten lassen es als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß bei allen Verbindungen das gleiche Gerüst, das eines Isomeren vom α -Cedren³⁾, vorliegt, bei dem die Methylgruppe von C-3 nach C-5 verschoben ist. Die Konstitution von 1, das die Summenformel $C_{15}H_{22}O$ besitzt, ergibt sich aus eingehenden NMR-spektroskopischen Untersuchungen, wobei neben den Ergebnissen von Doppelresonanzmessungen vor allem die Verschiebungen nach Zusatz von Eu(fod)₃ sowie die chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten im ¹³C-NMR-Spektrum von Bedeutung sind. Die ¹³C-NMR-Daten (s. Tab. 1) zeigen zunächst, daß eine tricyclische Verbindung mit einer trisubstituierten Doppelbindung vorliegen muß. Zusammen mit den Ergebnissen der Doppelresonanzexperimente in den ¹H-NMR-Spektren, auch in verschiedenen Lösungsmitteln (s. Tab. 1), kommen nur die Konstitutionen 1 oder 3 in Betracht. Modellbetrachtungen zeigen, daß die beobachteten Kopplungen mit beiden Konstitutionen vereinbar wären. Die Signallagen der Methylgruppen im ¹H- und ¹³C-

Tab. 1. NMR-Daten für 1,2, 4 und 6 (270 bzw. 67.5 MHz, δ-Werte, TMS als innerer Standard)

¹ H	1(C ₆ D ₆)	A ^{a)}	2(CDCl ₃ /C ₆ D ₆)	6(CDCl ₃)	¹³ C	1(CDCl ₃)	4(CDCl ₃)
1α-H 1β-H ^{b)}	m 1.64	0.18	{ m 1.95 }	{ m 2.0 }	C-1	t 43.7	t 40.8
2-H	m 1.6	0.13			C-2	d 48.7	d 59.2
3-H	t 2.04	0.26	{ m 2.47 }	t 2.58	C-4	d 146.4	d 119.3
4-H	t(br) 5.84	0.41	{ t(br) 6.47 }	t(br) 6.57	C-5	s 155.0	t 38.8
7-H	ddq 1.82	0.37	{ m 2.13 }	{ m 2.0 }	C-6	s 56.2	s 53.9
8α-H	ddd 1.92	0.27	{ }		C-7	d 44.4	d 41.7
8β-H	ddd 2.28	0.75	ddd 2.59	m 2.45	C-8	t 32.1	t 36.3
9α-H	ddd 1.25	0.20	ddd 1.49	m 1.45	C-9	t 28.5	t 24.9
9β-H	ddd 1.45	0.22	m 1.65	m 1.70	C-10	d 67.0	d 56.1
10-H	dd 2.14	0.54	dd 2.70	m 2.45	C-11	s 42.7	s 48.1
12-H	s 0.85	0.12	{ s 1.05 }	{ s 1.06 }	C-12	q 28.9	q 27.7
13-H ^{b)}	s 0.84	0.12	{ }	{ s 1.04 }	C-13	q 27.9	q 25.7
14-H	d 1.19	0.65	d 1.59	s 9.15	C-14	q 15.6	q 15.4
15-H	s 9.21	0.99	s 10.07	s 9.62	C-15	d 192.6	q 24.7
OCH ₃				s 3.33			

J(Hz): 1,1' = 3; 3,4 = 3; 7,8α = 5; 7,8β = 12; 8α,9β = 12; 8α,9α = 4; 8β,9β = 5; 9α,9β = 12; 9α,10 = 12; 9β,10 = 7.

2,2' = 3,4 = 3,2; 6,7α,14 = 14,14 = 11; 7α,14 = 5,5.

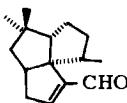
^{a)} Δ-Werte nach Zusatz von ca. 0,2 Äquivalenten Eu(fod)₃.

NMR-Spektrum sprechen jedoch für 1. Auch die beobachteten Verschiebungen sowie die Analogie zu den übrigen Verbindungen stützen diese Annahme. Die Konfigurationen an C-7 und C-10 ergeben sich aus den beobachteten Kopplungen und der relativ tiefen Lage der Signale für 8 β - und 10-H, die in den Deshielding-Bereich der Aldehydgruppe gelangen. Entsprechend werden diese Signale nach Zusatz von Eu(fod)₃ besonders stark zu tieferen Feldern verschoben (s. Tab. 1). Bei α -ständiger Anordnung der Methylgruppe an C-7 wären derartige Effekte auf das quasiaxiale H an C-8 nicht möglich, da wegen der beobachteten Kopplungen dann das dddd δ = 2.28 dem 8 α -H zugeordnet werden müßte, das jedoch von der Aldehydgruppe weit entfernt ist. Auch die starke Verschiebung des Methyldubletts nach Zusatz von Eu(fod)₃ und die hohe Lage im ¹³C-NMR-Spektrum⁴⁾ sind gut mit dieser Konfiguration vereinbar. Der Vergleich der ¹³C-NMR-Daten mit denen von α -Cedren (s. Tab. 1) stützt ebenfalls die Konstitution.



1: R = CHO, R' = CH₃

2: R = R' = CHO

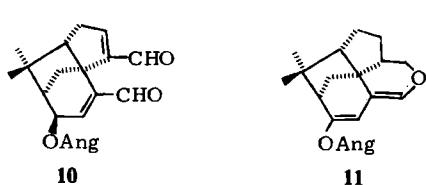
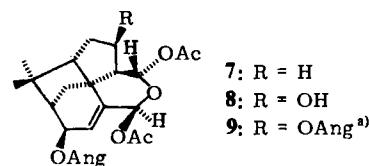
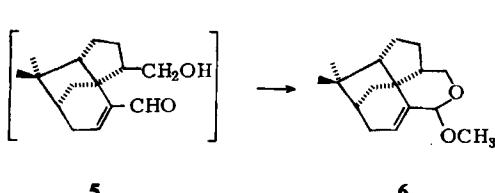


3



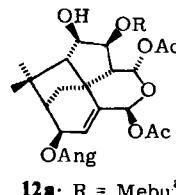
4

(Bezifferung analog der von 13 in 1, c.²⁾)



10

11



12a: R = Mebu^a

12b: R = iVal^a

^aAng = Angeloyl; Mebu = 2-Methylbutyryl; iVal = Isovaleryl

Neben dem Monoaldehyd isoliert man in kleiner Menge auch einen Dialdehyd, dem wahrscheinlich die Konstitution 2 zukommt, obwohl hier die Zuordnung der Signale problematisch ist. Die Analogie der wesentlichen Signale mit denen von 1 macht jedoch diese Annahme wahrscheinlich. Besonders die 1,3-Stellung der beiden Aldehydgruppen an C-5 und C-7 ist gut vereinbar mit der hohen Lage des Signals des zweiten Aldehydprotons, die auf einen Shieldingeffekt der zweiten Carbonylgruppe zurückzuführen sein dürfte, wobei wegen des Fehlens einer Kopplung zwischen 7- und 14-H eine Einstellung anzunehmen ist, die einen Winkel von ca. 90° ergibt. Die 1,3-Stellung der Aldehydgruppen wird bestätigt durch das Ergebnis der Boranat-Reduktion in Methanol. Offenbar wird

hier zunächst nur eine Aldehydgruppe reduziert, und der sich dann bildende Hydroxyaldehyd **5** geht in das Acetal **6** über. Obwohl wiederum nur einige Signale klar interpretierbar sind, dürfte damit die Konstitution des Dialdehyds sehr wahrscheinlich sein.

Die oberirdischen Teile von *Proustia pyrifolia* enthalten als Hauptinhaltsstoff ein Diacetoxyangelicat, das zusätzlich noch eine OH-Gruppe besitzt, wie aus den IR- und NMR-Daten eindeutig zu entnehmen ist. Alle Daten sprechen dafür, daß es sich dabei um das Isocedren-Derivat **8** handelt, das wir 8β -Hydroxyproustianol-angelicat nennen möchten. Im Massenspektrum, auch unter Cl-Bedingungen mit Isobutan als Stoßgas, beobachtet man kein Molekülion, sondern nur das Fragment $M^+ - H_2O$ bzw. $-AcOH$. Trotzdem folgt aus dem Fragmentierungsschema eindeutig, daß die Summenformel des Naturstoffs $C_{24}H_{32}O_8$ ist, da das hochauflöste Fragment der Masse 388 die Zusammensetzung $C_{22}H_{28}O_6$ besitzt und außerdem ein Fragment bei $m/e = 348$ beobachtet wird, das nur durch Abspaltung von Angelicasäure gebildet werden kann. Die übrigen Fragmente sind zwangsläufig mit dieser Annahme vereinbar. Das erfordert, daß neben der bereits erwähnten O-Funktion eine weitere vorhanden sein muß. Mit methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung erfolgt rasche Verseifung der Acetatgruppen, und man erhält neben höhermolekularen Kondensationsprodukten einen Angeloyloxy-dialdehyd der Summenformel $C_{20}H_{24}O_4$, der mit Boranat ein Diol der Summenformel $C_{20}H_{28}O_4$ liefert. Daraus folgt, daß die zusätzliche O-Funktion und die OH-Gruppe bei der Verseifung verlorengehen. Die 1H -NMR-Daten des erhaltenen Dialdehyds zeigen, daß eine zweite konjugierte Aldehydgruppe entstanden ist. Die einzige plausible Erklärung für diese Befunde ist die Annahme, daß im Naturstoff die in **8** wiedergegebene Situation eines Diacetats eines doppelten Halbacetals mit β -ständiger OH-Gruppe vorliegt. Der primär nach Verseifung gebildete Hydroxydialdehyd wird dann offenbar durch Wasserabspaltung sofort in **10** übergeführt. Die ^{13}C - und 1H -NMR-Daten von **8** und **10** (s. Tab. 2) sind am besten mit den angegebenen Konstitutionen vereinbar, obwohl auch hier Konstitutionen analog **3** nicht sofort auszuschließen sind. Jedoch sprechen mehrere Befunde gegen Verbindungen vom Typ **3**. Nach Zusatz von Eu(fod)₃ beobachtet man im Spektrum von **10** eine relativ starke Verschiebung der Signale für 1-H, die bei einer Struktur vom Typ **3** nicht zu deuten wäre. Im Spektrum von **8** beobachtet man eine W-Kopplung zwischen 2-H und 4-H, die, wie Modellbetrachtungen zeigen, wiederum bei einer **3** analogen Anordnung nicht verständlich wäre. Auch die Kopplungen zwischen 1-H und 2-H sind viel besser mit **8** vereinbar. Die unterschiedliche Lage der Methylsingulets spricht für die angegebene Konfiguration an C-3. Die Konfiguration an C-7 folgt aus den Kopplungen 7,8 α und 7,8 β . Die kleine Kopplung zwischen 7-H und 14-H führt zur α -Stellung der Acetoxygruppe an C-14, die durch das Fehlen einer W-Kopplung zwischen 14- und 15-H gestützt wird. Die allylische und homoallylische Kopplung zwischen 15-H und 3- bzw. 4-H stützen die angegebenen Konfigurationen an C-15 und C-4. Die absolute Konfiguration ist jedoch wie bei den anderen Verbindungen nicht gesichert, sie wurde in Analogie zu der des α -Cedrens³⁾ angegeben.

Die Wurzeln von *Proustia pyrifolia* enthalten die **8** entsprechende Verbindung **7**, bei der lediglich die OH-Gruppe an C-8 fehlt. Entsprechend sind die NMR-Daten weitgehend analog denen von **8** (s. Tab. 2). Bevor die Natur der letzten O-Funktion klar war, haben wir **7** mit Boranat in Methanol umgesetzt und dabei überraschenderweise einen Ether erhalten, dem offenbar die Konstitution **11** zukommt. Wahrscheinlich wird **7** unter den

Tab. 2. NMR-Daten von 7 – 12 (270 bzw. 67.5 MHz, δ -Werte, TMS als innerer Standard)

	^1H	7 (C_6D_6)	8 (C_6D_6)	Δ^a	9 (CDCl_3)	10 (C_6D_6)	Δ^a	11 (CDCl_3)	12 (CDCl_3)	^{13}C	8 (CDCl_3)
1 α -H	d(br)	1.80	d(br)	1.96	0.12	{ m 2.2 – 1.9	dd	2.13	0.50	{ m 2.0	C-1 t 44.5
1 β -H	dd	1.64	dd	1.87	0.05	{ dd 2.31	dd	1.41	0.46	{ dd(br) 2.33	C-2 d 52.6**
2 β -H	dd(br)	2.11	dd(br)	2.08	0.05	{ dd(br) 2.05	0.28	d(br) 2.20		{ dd(br) 2.33	C-3 d 75.8*
3 α -H	ddd	5.99	ddd	5.97	0.10	{ ddd 5.92	dd	5.94	0.31		C-4 d 120.7
4-H	ddd	5.51	ddd	5.49	0.10	{ ddd 5.39	dd	5.84	0.37	{ d 5.72	C-5 s 141.1
7 α -H	m	1.60	dd	1.77	≈ 0.1	{ m 2.00	—	—	—	{ m 2.0	C-6 s 47.5**
8 α -H	m	1.00	ddd	4.00 ^b	0.39	{ ddd 5.08	dd	5.86	0.39	{ m 2.0	C-7 d 51.5**
8 β -H	m	1.40	—	—	—	—	—	—	—	{ m 4.91	C-8 d 76.1*
9 α -H	m	1.60	ddd	1.62	0.20	{ m 2.3 – 2.10	ddd	1.93	{ 0.40	{ m 2.1 – 1.9	C-9 t 36.4
9 β -H	ddd	1.24	ddd	1.37	0.15	{ ddd 2.35	dd	2.35	0.42	{ m 1.7 – 1.5	C-10 d 60.6
10 β -H	dd	1.86	dd	1.85	≈ 0.1	—	—	—	—	{ m 2.0	C-11 s 43.2
12-H	s	1.27	s	1.27	0.04	s	1.31	s	0.21	{ s 1.00	C-12 q 21.2
13-H	s	0.80	s	0.84	0.04	s	1.07	s	0.19	{ s 1.16	OAc C-13 q 29.7
14-H	d	6.01	d	6.39	0.42	d	6.08	s	9.09	{ dd 3.86	s 169.6
15-H	dd	6.94	dd	6.93	0.24	dd	6.75	s	9.62	{ dd 3.55	q 30.9
OAc	s	1.76	s	1.74	0.09	s	2.10	—	—	{ d 6.31	C-14 d 87.4
	s	1.61	s	1.61	0.12	s	2.08	—	—	{ dd 6.77	C-15 d 90.9
OAng	qq	5.74	qq	5.73	0.01	qq 6.12, 6.08	qq	5.78	0.10	{ qq 6.17	OAng s 167.5
	dq	2.01	dq	1.82	0.03	dq 2.03, 1.98	dq	2.04	0.02	{ dq 2.03	s 127.7
	dq	1.84	dq	1.99	0.03	dq 1.91, 1.89	dq	1.83	0.08	{ dq 1.93	d 138.9
											q 20.7
											q 15.8

J (Hz): 1 α 1 β = 12; 1 α 2 = 2.3 = 4.5; 2.4 = 1.5; 3.4 = 2; 3.15 = 2; 4.15 = 2; 7.14 = 1.5; 9 α 10 = 5; 9 β 10 = 11; 9 α 9 β = 12; bei 10: 8.9 = 2.5; 9 α 9 β = 19; 9 β 10 = 9; bei 11: 7.14 = 4; 7.14' = 7.5; 14,14' = 10.5; bei 12: OCOR d 1.17 (3) (J = 7), t 0.93 (3) (J = 7), OH s(br) 3.73; $J_{8.9} = J_{9.10} = 9$.

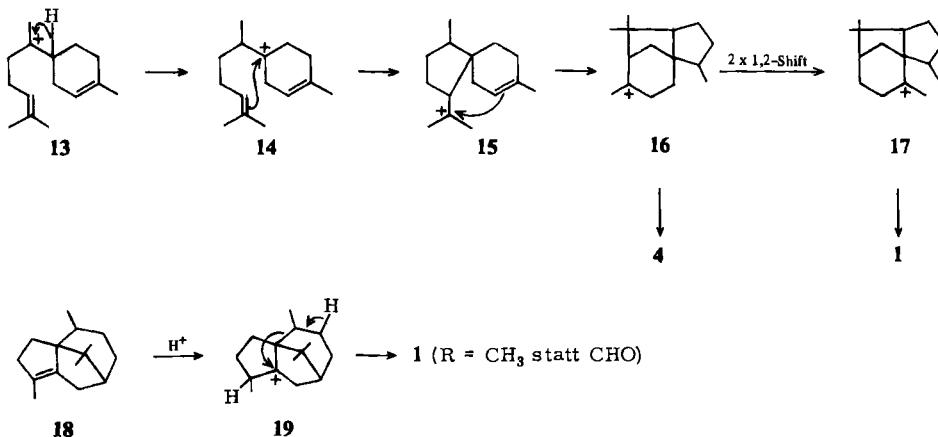
^a) Δ -Werte nach Zusatz von ca. 0.2 Äquivalenten Eu(fod)₃, — ^b) $J_{8\alpha,\text{OH}} = 5.5$.

*. ***) Event. austauschbar, auch die Zuordnung einiger anderer Signale ist nur provisorisch, für die angegebenen sprechen die off-resonance-Spektren und die üblichen Verschiebungsgesetze.

Reaktionsbedingungen zuerst verseift, dann erfolgt analog wie bei **2** Reduktion einer Aldehydgruppe, und es bildet sich das Halbacetal, das nach Wasserabspaltung, die evtl. erst bei der sauren Aufarbeitung erfolgt, **11** liefert.

Die oberirdischen Teile von *Perezia multiflora* (H. et B.) Less. enthalten neben dem schon beschriebenen Trimethoxycumarin²⁾ ein Diangelicat, bei dem es sich nach den NMR-Daten offensichtlich um **9**, das Angelicat von **8**, handelt (s. Tab. 2). Bei einer zweiten Untersuchung von in Berlin angebauten Pflanzen ergaben die oberirdischen Teile eine polare Verbindung, bei der es sich um ein Gemisch von Estern handelt, die nicht getrennt werden konnten. Die spektroskopischen Daten zeigen jedoch, daß eine zusätzliche OH-Gruppe an C-9 vorhanden sein muß. Wiederum ist das Molekülion nicht zu beobachten. Jedoch erhält man das Fragment M - AcOH, das die Zusammensetzung $C_{27}H_{36}O_8$ besitzt. Die nachfolgenden Abspaltungen zeigen, daß neben dem Angelicatrest ein gesättigter C_5 -Esterrest und eine OH-Gruppe vorhanden sein dürften. Da die Lagen der Signale des Angelicaesterrestes gegenüber denen von **8** unverändert sind, kann dieser Rest nur an C-3 stehen. Alle Daten sprechen somit für die Konstitutionen **12a** und **b**, wobei an C-8 wahrscheinlich 2-Methylbuttersäure bzw. Isovaleriansäure als Ester steht, jedoch ließ sich aus Substanzmangel keine eindeutige Bestätigung dieser Annahme erbringen.

Somit sind Isocedren-Derivate, die sich von **1** ableiten, in der Tribus *Mutisieae* offenbar ziemlich verbreitet. Daneben kommen jedoch Bisabolen-Derivate vor. Evtl. werden **1** und die davon abgeleiteten Verbindungen aus Bisabolen gebildet, was auch für α -Cedren angenommen wird⁵⁾ (s. Schema). Da in einer *Pleocarpus*-Art⁶⁾ (ebenfalls Subtribus *Nassauviinae*) ein Patchoulen-Derivat vorkommt, ist **18** als Vorstufe wahrscheinlicher. Jedoch ist die Zahl der bisher untersuchten Arten zweifellos noch nicht groß genug, um die chemotaxonomische Bedeutung der Isocedren-Derivate zu beurteilen.



Dr. R. M. King, Smithsonian Institution Washington, und Prof. Dr. M. Silva, Univ. de Concepcion, danken wir für Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung.

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9, CCl_4 . – $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WH 270, δ -Werte, TMS als innerer Standard. – MS: Varian MAT 711 bzw. 311 A, Direkteinlaß, 70 eV. – Optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 .

Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man bei 22 °C mit Ether/Petrolether (1 : 2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst durch SC (SiO_2 , Akt.-St. II), wobei die Extrakte der oberirdischen Teile zuerst durch Digerieren mit Methanol von gesättigten Kohlenwasserstoffen befreit wurden. Die einzelnen Fraktionen trennte man weiter durch DC (SiO_2 , GF 254). Als Laufmittel dienten Ether/Petrolether (30 – 60 °C) (= E/PE)-Gemische.

Jungia malvaefolia Muschler (Herbar Nr. RMK 6977): Neben bereits früher beschriebenen Verbindungen²⁾ ergaben 95 g Wurzeln 50 mg **1** (E/PE 1 : 10) und 10 mg **2** (E/PE 1 : 3).

Proustia pyrifolia Hosas. (gesammelt in Chile bzw. angezogen im Botanischen Garten München): 190 g Wurzeln ergaben neben bereits beschriebenen Verbindungen²⁾ 20 mg **7** (E/PE 1 : 3) und 200 g oberirdische Teile 80 mg **8** (E/PE 1 : 1).

Perezia multiflora (H. et B.) Less. (Herbar Nr. RMK (6965)

a) 29 g oberirdische Teile ergaben neben 5 mg 3,4,8-Trimethoxy-5-methylcumarin²⁾ 20 mg **9** (E/PE 1 : 1).

b) 200 g oberirdische Teile, angebaut in Berlin, ergaben 10 mg **12a** und **12b** (E/PE 3 : 1).

Iso- α -cedren-15-al (**1**): Farbloses Öl, Sdp. 120 °C/0.1 Torr (Badtemp.). – UV (Ether): $\lambda_{\max} = 235$ nm. – IR: CHO 2705, 1700 cm^{-1} . – MS: M^+ $m/e = 218$ (91%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$); – $^3\text{CH}_3$ 203 (52); – CO 190 (5); – ^3CHO 189 (15); 190 – $^3\text{CH}_3$ 175 (32); – $\text{C}_3\text{H}_4\text{CHO}$ 149 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^1 = \frac{589}{+71.4} \quad \frac{578}{+73.4} \quad \frac{546 \text{ nm}}{+78.3^\circ} \quad (c = 5.0)$$

Dinitrophenylhydrazone: Orangerote Kristalle, Schmp. 151.5 °C ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$). – UV (Ether): $\lambda_{\max} = 350$, 270 nm. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): d 8.99 (1) ($J = 2$); dd 7.83 (1) ($J = 9, 2$); s(br) 6.76 (1); d 6.54 (1) ($J = 9$); t(br) 6.12 (1) ($J = 3$); t(br) 2.42 (2) ($J = 3$); dd 2.34 (1) ($J = 12, 7$); m 2.06 (2); m 1.96 (4); dd 1.89 (1) ($J = 12, 5$); ddt 1.62 (1) ($J = 12, 12, 5.5$); dddd 1.47 (1) ($J = 12, 12, 12, 5$); d 1.13 (3) ($J = 7$); s 1.12 (3); s 1.06 (3).

Iso- α -cedren-14,15-dial (**2**): Farbloses Öl. – IR: CHO 2710, 1700, 1690; C=C 1620 cm^{-1} . – MS: M^+ $m/e = 232.146$ (100%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$); – $^3\text{CH}_3$ 217 (17); – CO 204 (36); 204 – ^3CHO 175 (29).

5 mg **2** in 2 ml Methanol versetzte man bei 24 °C mit 20 mg NaBH_4 . Nach 5 min gab man verd. Schwefelsäure zu, nahm in Ether auf und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (E/PE 1 : 10). Man erhielt 2 mg **6**, das ca. 20% des 15-Epimeren enthielt, farbloses Öl. – IR: OCH₃ 2860, 1120 cm^{-1} . – MS: M^+ $m/e = 248.178$ (31%) ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$); – $^3\text{CH}_3$ 233 (36); – CH_3OH 216 (23); 216 – ^3H 215 (28); C_7H_7^+ 91 (78); C_3H_9 69 (100).

Proustianol-angelicat (**7**): Farbloses Öl. – IR: OAc 1755, 1225; C=CCO₂R 1712, 1650 cm^{-1} . – MS: M^+ $m/e =$; – AcOH 372.194 (20%) ($\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_5$); – $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 332 (12); 332 – H₂C=C=O 290 (95); 290 – H₂C=C=O 248 (33); 290 – AcOH 230 (25); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); H_3CCO^+ 43 (73).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^1 = \frac{589}{-5.3} \quad \frac{578}{-5.1} \quad \frac{546 \text{ nm}}{-5.7^\circ} \quad (c = 1.0)$$

10 mg **7** in 3 ml Methanol versetzte man bei 24 °C mit 30 mg NaBH_4 . Nach 10 min zersetzte man mit 2 ml 2 N H_2SO_4 , nahm in Ether auf und reinigte das Reaktionsgemisch durch DC

(E/PE 1:1). Man erhielt 3 mg **11**, farbloses Öl. — IR: C=CCO₂R 1720, 1655; C=COR 1625 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e = 314.188 (21%) (C₂₀H₂₆O₃); — H₂C=CHC(CH₃)=C=O 232 (65); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

8β-Hydroxyproutianol-angelicat (**8**): Zähes, farbloses Öl. — IR: OH 3470; OAc 1750, 1233; C=CCO₂R 1712, 1645 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e —; — AcOH 388.189 (25%) (C₂₂H₂₈O₆); — C₄H₇CO₂H 348 (28); 388 — *OAc 329 (27); 388 — H₂C=CHC(CH₃)=C=O 306 (80); 306 — H₂C=C=O 264 (19); 306 — AcOH 246 (18); C₄H₇CO⁺ 83 (100); H₃CCO⁺ 43 (49).

25 mg **8** in 3 ml Methanol versetzte man bei 24°C mit 50 mg KOH in 1 ml Wasser. Nach 5 min wurde angesäuert und in Ether aufgenommen. Nach DC (E/PE 1:1) erhielt man 3 mg **10**, gelbliches Öl. — IR: CHO 2710, 1695, 1682; C=CCO₂R 1717, 1642; C=C 1630, 1610 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e = 328.167 (16%) (C₂₀H₂₄O₄); — H₂C=CHC(CH₃)=C=O 246 (46); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

3 mg **10** in 2 ml Methanol versetzte man bei 24°C mit 10 mg NaBH₄. Nach 5 min gab man verd. Schwefelsäure zu und nahm in Ether auf. Nach DC (E/PE 3:1) erhielt man 2 mg des entsprechenden Diols. — IR: OH 3620; C=CCO₂R 1713, 1650 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e —; — H₂O 314.188 (15%) (C₂₀H₂₆O₃); 314 — CH₂O 284 (7); 314 — H₂C=CHC(CH₃)=C=O 232 (45); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

8β-(Angelyloxy)proutianol-angelicat (**9**): Farbloses Öl. — IR: OAc 1750, 1230; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e —; — C₄H₇CO₂H 430.198 (2%) (C₂₄H₃₀O₇); 430 — AcOH 370 (22); 430 — C₄H₇CO₂H 330 (28); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

9β-Hydroxy-8β-(2-methylbutyryloxy bzw. isovaleryloxy)proutianol-angelicat (**12a** und **12b**): Farbloses Öl. — IR: OH 3490; OAc, CO₂R 1760; C=CCO₂R 1730, 1650 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e —; — AcOH 488.241 (4%) (C₂₇H₃₆O₈); 488 — H₂C=CHC(CH₃)=C=O 406 (11); 406 — H₂C=C=O 364 (2); 364 — H₃CCH₂C(CH₃)=C=O 262 (3); 262 — H₂O 244 (13); C₄H₉CO⁺ 85 (25); C₄H₇CO⁺ 83 (100); H₃CCO⁺ 43 (62).

Literatur

- ¹⁾ 154. Mitteil.: F. Bohlmann, C. Zdero und A. A. Natu, Phytochemistry, im Druck.
- ²⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, Phytochemistry **16**, 239 (1977).
- ³⁾ G. Stork und R. Breslow, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3291 (1953); G. Stork und F. H. Clarke jr., ebenda **77**, 1072 (1955).
- ⁴⁾ Für die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale wurden die üblichen Verschiebungsgesetze und die Signalform in den off-resonance-Spektren herangezogen (vgl. E. Breitmaier und W. Voelter, ¹³C-NMR-Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim 1974).
- ⁵⁾ T. K. Devon und A. I. Scott, Handbook of Naturally Occurring Compounds, Vol. II, Academic Press, London und New York 1972.
- ⁶⁾ M. Silva, A. Wiesenfeld, P. Sammes und T. Tyler, Phytochemistry **16**, 1054 (1977).