

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 76¹⁾

Über Inhaltsstoffe der *Eupatorium*-Gruppe

Ferdinand Bohlmann*, Jasmin Jakupovic und Michael Lonitz

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

Eingegangen am 26. April 1976

Die Untersuchung von sechs mexikanischen Arten der alten Gattung *Eupatorium*, die jetzt in die Gattungen *Ageratina*, *Critonia* und *Fleischmannia* eingeordnet werden, ergibt zwei neue Sesquiterpensäuren (12 und 16), ein Cadinan-Derivat (40) und drei Sesquiterpenlactone (41, 57 und 58). Außerdem werden neben bereits bekannten Verbindungen elf neue Thymolderivate (3–10 und 46–48), vier *p*-Hydroxyacetophenon-Derivate (21, 26, 30 und 45), drei Benzoessäurebenzylester (35–37), ein Flavanon (54) und ein Lignan (60) isoliert. Die Konstitutionen werden durch spektroskopische Daten sowie durch einige chemische Reaktionen geklärt. Die chemotaxonomischen Aspekte werden diskutiert.

Naturally Occurring Terpene Derivatives, 76¹⁾

On Constituents of the *Eupatorium* Group

The investigation of six Mexican species of the old genus *Eupatorium* which are now placed in the genera *Ageratina*, *Critonia* and *Fleischmannia*, yields two new sesquiterpenic acids (12 and 16), a cadinane derivative (40) and three sesquiterpene lactones (41, 57 and 58). In addition besides already known compounds eleven new thymol derivatives (3–10 and 46–48), four *p*-hydroxyacetophenone derivatives (21, 26, 30 and 45), three benzyl benzoates (35–37), a flavanone (54) and a lignan (60) are isolated. The structures are established by spectroscopic data as well as by some chemical reactions. The chemotaxonomical aspects are discussed.

Die sehr große Gattung *Eupatorium* (Tribus *Eupatorieae*, Fam. *Compositae*) wird neuerdings in viele neue Gattungen aufgeteilt²⁾. Die bisherigen Untersuchungen von Vertretern dieser Gruppe geben kein klares Bild, welche Verbindungen für die ganze Gruppe bzw. für die neuen Gattungen charakteristisch sind. Bisher hat man neben weitverbreiteten Substanzen wie Flavonen, Cumarinen und Triterpenen aus verschiedenen Vertretern Euparin- und Chromen-Derivate³⁾ und mehrere Typen von Sesquiterpenlactonen⁴⁾ isoliert. Auch Thymohydrochinon-Derivate⁵⁾ kommen vor. Interessant ist auch die Isolierung von einigen Pyrrolizidin-Alkaloiden⁶⁾, die sich jedoch von den

¹⁾ 75. Mittel.: F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 109, 3956 (1976).

²⁾ R. M. King und H. Robinson, The Biology and Chemistry of the Compositae, Symposium at Reading, 1975.

³⁾ T. Anthonsen, Acta Chem. Scand. 23, 3605 (1969).

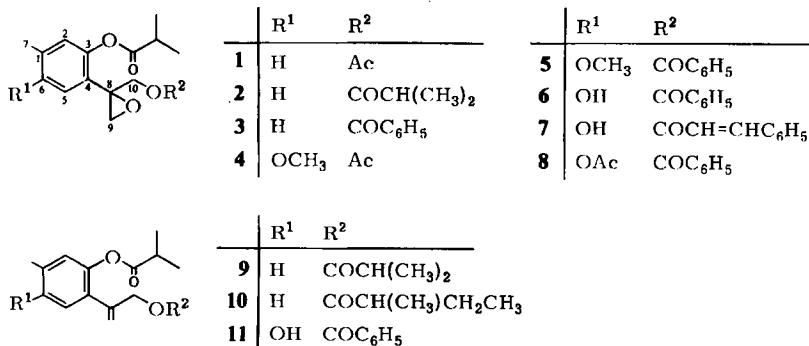
⁴⁾ J. Romo, Tetrahedron 24, 6087 (1968); B. Drodz, H. Grabarczyk, Z. Samek, M. Holub, V. Herout und F. Sorm, Collect. Czech. Chem. Commun. 37, 1546 (1972); S. Kupchan, T. Fujita, M. Maruyama und R. Britton, J. Org. Chem. 38, 1260 (1973).

⁵⁾ A. Romo de Vivar, L. Cuevas und C. Guerrero, Rev. Latinoam. Quim. 2, 32 (1971).

⁶⁾ J. Tsuda und L. Marion, Can J. Chem. 41, 1919 (1963).

typischen Senecioalkaloiden unterscheiden. In einigen Vertretern haben wir kleine Mengen des ebenfalls weitverbreiteten Tridecapentain-ens isoliert⁷⁾. Weitere Acetylenverbindungen sind jedoch noch nicht gefunden worden. Es ist daher wünschenswert, Vertreter der neuen Gattungen zu untersuchen, um festzustellen, ob sie sich auch chemisch differenzieren lassen. Wir haben zunächst einige Vertreter der neuen Gattung *Ageratina* untersucht. *A. riparia* (Regel) King et Rob. enthält Chromen-Derivate³⁾, *A. ligustrina* (DC) King et Rob. das Sesquiterpenlacton Ligustrin⁴⁾ und *A. glabrata* (HBK) King et Rob. ein Thymochinon-Derivat⁵⁾. Eine erneute Untersuchung der letzten Art zeigt, daß die oberirdischen Teile neben Bornylacetat zahlreiche weitere Thymol-derivate enthalten. Neben den bereits bekannten Epoxiden 1 und 2⁸⁾ isoliert man das Benzoat 3, dessen Konstitution sich aus den spektroskopischen Daten ergibt. Die relative Stellung der Esterreste läßt sich hier und bei den folgenden Isobuttersäureestern aus der Lage des q_q für das tertiäre Esterproton entnehmen, das im Falle eines Phenolesters deutlich bei tieferem Feld liegt als bei einem Seitenkettenester.

Etwas unpolarer als 1–3 sind zwei weitere Diester. Ihnen kommen aufgrund der spektroskopischen Daten die Strukturen 9 und 10 zu. Aus dem sich daran anschließenden Gemisch isoliert man nach mehrfacher Dünnschichtchromatographie schließlich fünf weitere Diester, die sich ebenfalls alle vom Thymol ableiten. Wiederum erlauben die NMR-Daten eine klare Zuordnung. Es handelt sich um die Diester 4–7 und 11.



Die relative Stellung der OH- bzw. OCH₃-Gruppen bei 4–11 folgt aus der Lage der aromatischen Signale sowie aus dem Fehlen einer *meta*-Kopplung. Die Daten des aus 6 erhaltenen Acetats 8 stützen die Konstitution dieses Phenols.

Die polaren Fraktionen ergeben schließlich in größerer Menge zwei Sesquiterpen-carbonsäuren mit den Summenformeln C₁₅H₂₂O₂ und C₁₅H₂₀O₃. Beide lassen sich mit Diazomethan in Methylester überführen. Das IR-Spektrum zeigt, daß die zweite Verbindung ein α,β -ungesättigtes Keton ist (1670, 1618 cm⁻¹). Mit Boranat liefert dieses Keton praktisch nur einen Alkohol (14), der mit Acetanhydrid in das *O*-Acetat 15 übergeführt wird. Eine eingehende Untersuchung der ¹H-NMR-Spektren aller Derivate zusammen mit Doppelresonanzmessungen führen zu dem Schluß, daß alle Daten am

⁷⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und Ch. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London and New York 1973.

⁸⁾ F. Bohlmann, U. Niedballa und J. Schulz, Chem. Ber. 102, 864 (1969); F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 109, 788 (1976).

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten von 3–11 (δ-Werte, TMS als innerer Standard)

	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2-H	d 6.79	d 6.75	d 6.75	s 6.65	s(br) 6.70	s(br) 6.73	s(br) 6.67	s(br) 6.67	s(br) 6.87
5-H	d 7.35	d 7.10	d 7.10	s 6.56	s 6.83	s 6.90	s 6.83	s 6.87	s 7.17
6-H	dd 6.97	—	—	—	—	—	dd 6.91	dd 6.91	—
7-H	s 2.34	s 2.34	s 2.34	s 2.13	s 2.18	s 2.18	s 2.13	s 2.13	s 2.12
9-H	d 2.68	s(br) 5.27	s(br) 5.27	s(br) 5.33	d 2.67	d 2.71	d 2.76	d 2.75	d 2.71
9'-H	d 2.97	s(br) 5.08	s(br) 5.08	s(br) 5.12	d 2.88	d 2.99	d 3.01	d 2.98	d 2.95
10-H	d 4.45	s(br) 4.71	s(br) 4.71	s(br) 4.90	d 4.18	d 4.48	d 4.48	d 4.35	d 4.41
10'-H	d 4.62	d 1.10 ^{b)}	d 1.08 ^{b)}	dd 7.98 ^{a)}	d 4.30	d 4.65	d 4.66	d 4.56	d 4.64
RCO	dd 7.94 ^{a)}	m 2.30	t 0.84 ^{b)}	m 7.40	s 1.96	dd 7.97 ^{a)}	dd 7.94 ^{a)}	m 7.32	dd 7.93 ^{a)}
	m 7.40	m 2.30	m 1.56	m 7.40	m 7.41	m 7.42	m 7.41	m 7.32	m 7.40
OCH ₃	—	s 3.82	s 3.82	—	—	—	—	—	—
			m 2.28					d 7.57 ^{e)}	
			m 2.28					d 6.26 ^{e)}	

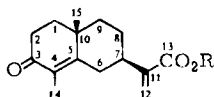
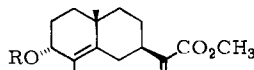
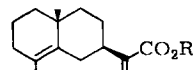
$J_{2,6} \approx 2$ Hz; $J_{5,6} \approx 8.5$; $J_{9,9'} = 5$; $J_{10,10'} = 12$.

^{a)} $J = 8.5, 2$.

^{b)} $J = 7$.

^{c)} $J = 16$.

besten vereinbar sind mit dem Vorliegen der Säure **12**. Alle Daten sprechen dafür, daß es sich bei der anderen Säure um **16** handelt, also um ein Isomer von Costussäure, die aus einer *Ambrosia*-Art isoliert wurde⁹⁾. Die absoluten Konfigurationen sind nicht bekannt und hier und im folgenden willkürlich angegeben.

**12:** R = H **13:** R = CH₃**14:** R = H **15:** R = Ac**16:** R = H **17:** R = CH₃Tab. 2. ¹H-NMR-Daten für **12–15** und **17** (CDCl₃, δ-Werte, TMS als innerer Standard)

	12 (C ₆ D ₆)	13	14	15	17
1-H	m 1.0–1.5	m 1.4–1.9		m 1.3–1.9	m 1.3–1.6
2-H	m 2.32	m 2.35	m 1.3–1.9	m 1.3–1.9	
3-H	—	—	t 4.04	t 5.28	m 1.95
6α-H	ddq 2.71	ddq 2.84	ddq 2.61	ddq 2.65	ddq 2.63
6β-H	dd 1.72	dd 2.04	dd 1.83	dd 1.83	dd 1.74
7-H	dd(br) 2.50	dd(br) 2.60	dd(br) 2.42	dd(br) 2.44	dd(br) 2.40
8-H					
9-H	m 1.0–1.5	m 1.4–1.9	m 1.3–1.9	m 1.3–1.9	m 1.3–1.6
12-H	s 6.34	s 6.25	s(br) 6.18	s 6.19	d 6.16 ^{a)}
12'-H	s 5.28	s(br) 5.64	s(br) 5.57	s 5.58	dd 5.56 ^{b)}
14-H	d 1.89 ^{a)}	d 1.78 ^{a)}	s(br) 1.74	s(br) 1.61	s(br) 1.61
15-H	s 0.79	s 1.24	s 1.11	s 1.11	s 1.05
OCH ₃	—	s 3.78	s 3.77	s 3.77	s 3.76
OAc	—	—	—	s 2.07	—

$J_{2,3} = 5$ Hz; $J_{6\alpha,6\beta} = 14$; $J_{6\alpha,7} = 3.5$; $J_{6\beta,7} = 12$; $J_{7,8\beta} = 12$; $J_{7,8\alpha} = 3$; $J_{6\alpha,14} = 1.5$; ^{a)} $J = 1.5$; ^{b)} $J = 1,1$.

Die Zuordnungen sind durch Entkopplungen gesichert, die Multipletts konnten dabei jedoch nur teilweise klarer erhalten werden, so daß auf eine weitergehende Zuordnung (1-, 2-, 8- und 9-H) verzichtet werden mußte.

Die Wurzeln von *A. glabrata* enthalten neben Thymohydrochinondimethylether (**18**) ebenfalls **1**, **2** und **4** sowie das schon bekannte Diketon **19**¹⁰⁾. Außerdem enthält der Wurzelextrakt noch das schon bekannte Thiophenderivat **20**¹¹⁾ und ein weiteres Keton, bei dem es sich nach den NMR-Daten um das Hydroxy-Derivat des Toxols handeln dürfte (**21**).

Die entsprechende Desmethylverbindung von **20** kommt in *Liatris*-Arten, ebenfalls Tribus *Eupatorieae*, vor¹²⁾.

Die Wurzeln von *Ageratina scorodonioides* (Gray) King et Rob. enthalten ein komplexes Gemisch von Chromenen. Neben den bereits bekannten Verbindungen **22–25**^{3, 13)}

⁹⁾ W. Herz, H. Chikamatsu und L. Tether, J. Org. Chem. **31**, 1632 (1966).

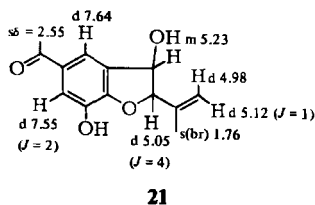
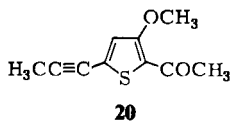
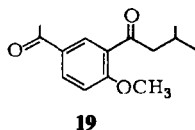
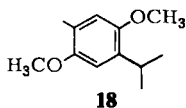
¹⁰⁾ F. Bohlmann und N. Rao, Chem. Ber. **106**, 3035 (1973).

¹¹⁾ F. Bohlmann, K. M. Kleine und H. Bornowski, Chem. Ber. **95**, 2934 (1962).

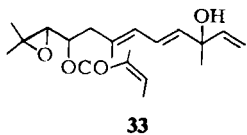
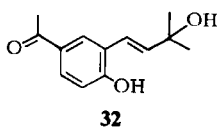
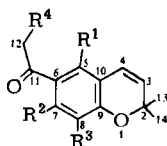
¹²⁾ R. Atkinson und R. Curtis, Phytochemistry **10**, 454 (1971).

¹³⁾ F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. **103**, 90 (1970).

erhält man weitere derartige Substanzen, denen nach den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. Tab. 3) die Konstitutionen **26** und **27** zukommen, letzteres haben wir kürzlich aus einer *Flourensia*-Art isoliert ¹⁴⁾. Außerdem erhält man das bereits bekannte *p*-Hydroxyacetophenonderivat **32** ¹³⁾.



Die oberirdischen Teile liefern neben dem Nerolidol-Derivat **33** ¹⁵⁾ die bekannten Chromene **28** ¹⁶⁾ und **29** ³⁾ sowie ein weiteres Derivat, bei dem es sich nach den spektroskopischen Daten um den Methylether **30** von **27** handelt.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
22	H	OH	H	H
23	H	OH	H	OAc
24	H	OH	H	OCOCH(CH ₃) ₂
25	H	OH	OCH ₃	H
26	H	H	OCH ₃	H
27	OH	H	OCH ₃	H
28	H	OCH ₃	H	H
29	H	OCH ₃	OCH ₃	H
30	OCH ₃	H	OCH ₃	H
31	H	H	H	H

Auch die Wurzeln von *Ageratina petiolaris* (Moc.) King et Rob. enthalten die beiden Chromene **22** und **24**, die Diester **1** und **4**, das schon aus einer *Aster*-Art isolierte Benzylbenzoat **34** ¹⁷⁾ sowie zwei weitere Ester dieses Typs, denen die Konstitutionen **35** und **36** zukommen dürften. Die oberirdischen Teile enthalten ebenfalls **34**–**36** sowie ein weiteres Benzoat, dem nach dem NMR-Spektrum und dem des Verseifungsprodukts **38** die Kon-

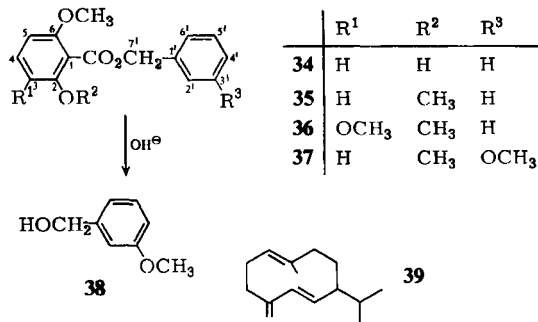
¹⁴⁾ F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. **110**, 295 (1977), vorstehend.

¹⁵⁾ F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. **104**, 964 (1971).

¹⁶⁾ L. Bjeldanes und T. Geissman, Phytochemistry **8**, 1293 (1969).

¹⁷⁾ F. Bohlmann, Ch. Zdero und H. Kapteyn, Chem. Ber. **102**, 1682 (1969).

stitution 37 zukommen dürfte. Außerdem isoliert man Germacren D (39) und das Chromen 31¹³⁾.



Tab. 3. ¹H-NMR-Daten von 26 und 30 (TMS als innerer Standard, δ-Werte)

	26		30	
3-H	d 5.66	$J_{3,4} = 10$	d 5.63	$J_{3,4} = 10$
4-H	d 6.35		d 6.56	
5-H	d 7.45	$J_{5,7} = 2$	—	—
7-H	d 7.28		s 7.16	—
12-H	s 2.53		s 2.54	
13,14-H	s 1.50		s 1.48	
OCH ₃	s 3.91		s 3.83	
			s 3.71	

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten von 35–38 (TMS als innerer Standard, δ-Werte, CDCl₃)

	35	36	37	38	Δ ^{a)}
3-H	d 6.84	—	d 6.83	—	
4-H	dd 7.27	d 6.88	dd 7.28	—	
5-H	d 6.34	d 6.59	d 6.83	—	
2'-H	} m 7.3–7.46	} m 7.3–7.47	s(br) 6.94	s(br) 6.92	1.20
3'-H			—	—	—
4'-H			d 7.00	dd 6.83	0.34
5'-H			dd 7.28	dd 7.28	0.37
6'-H	d 6.83	d 6.83	d 6.94	1.20	
7'-H	s 5.38	s 5.39	s 5.33	s 4.67	2.43
OCH ₃	s 3.79	s 3.77 s 3.79 s 3.82	s 3.80	s 3.80	0.22

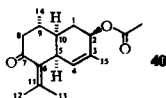
$J_{3,4} = J_{4,5} = J_{4',5'} = J_{5',6'} = 8$ Hz.

^{a)} Δ-Werte nach Zusatz von ca. 0.2 Moläquivv. Eu(fod)₃, bezogen auf 38.

Weiterhin enthalten die oberirdischen Teile noch zwei Sesquiterpene. Das weniger polare gibt im Massenspektrum keinen Molpeak. Das IR-Spektrum läßt jedoch erkennen, daß ein Ketoacetat vorliegt ($1740, 1690$ cm⁻¹), so daß zusammen mit den übrigen Daten angenommen werden muß, daß das Ion m/e 216 durch Abspaltung von Essigsäure ent-

steht, wonach dem Naturstoff die Summenformel $C_{17}H_{24}O_3$ zukommen dürfte. Das 1H -NMR-Spektrum läßt erkennen, daß die Verbindung drei olefinische und eine sekundäre CH_3 -Gruppe besitzt, wobei offensichtlich die Gruppierung $CO-C=C(CH_3)_2$ vorliegt (s 1.76 und 1.57 in C_6D_6). Intensive NMR-spektroskopische Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln und unter Zusatz von $Eu(fod)_3$ sowie Entkoppelungen führen zur Konstitution 40. Es handelt sich also um ein vom Cadinan abgeleitetes Sesquiterpen (Tab. 5).

Tab. 5. 1H -NMR-Daten von 40 (TMS als innerer Standard, δ -Werte)



	$CDCl_3$	C_6D_6	$\Delta^a)$
1 α -H	d(br) 2.31	ddd 2.21	0.43
1 β -H	m 1.77	ddd 1.60	0.32
2-H	d(br) 5.18	d(br) 5.30	0.52
4-H	s(br) 5.24	s(br) 5.18	0.46
5-H	m 3.57	m 3.32	0.45
10-H	m 1.63	m 1.39	≈ 0.5
8 α -H	m 2.39	dd 2.50	1.90
8 β -H	m 2.05	dd 1.87	1.79
9-H	m 2.33	ddq 2.33	0.60
12-H	s(br) 1.82	s 1.57	0.43
13-H	s(br) 1.97	s 1.76	1.22
14-H	d 0.96	d 0.77	0.27
15-H	s(br) 1.63	s(br) 1.60	0.13
OAc	s 2.06	s 2.14	0.44

^{a)} Δ -Werte nach Zusatz von ca. 0.2 Moläquiv. $Eu(fod)_3$, bezogen auf 40.

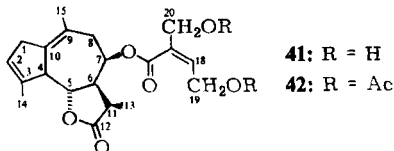
$J_{1\alpha,1\beta} = 16$ Hz; $J_{1\alpha,2} = 1.5$; $J_{1\alpha,10} = 3.5$; $J_{1\beta,2} = 5$; $J_{1\beta,10} = 4$; $J_{8\alpha,8\beta} = 14$; $J_{8\alpha,9} = 4$; $J_{8\beta,9} = 12$; $J_{9,14} = 7$.

Das zweite Sesquiterpen ist sehr polar. Im Massenspektrum beobachtet man keinen Molpeak. Nach Verseifung erhält man jedoch eine Verbindung der Summenformel $C_{15}H_{20}O_3$, deren IR-Spektrum erkennen läßt, daß ein 5-Ringlacton vorliegt. Der Naturstoff gibt mit Acetanhydrid ein Diacetat, das ebenfalls keinen Molpeak gibt. Das erste Fragment und gleichzeitig der Basepeak hat die Summenformel $C_{15}H_{18}O_2$. Ein weiteres Fragment m/e 156 hat die Zusammensetzung $C_7H_8O_4$. Zusammen mit den NMR-Spektren ist zu vermuten, daß ein Sesquiterpenlacton vorliegt, das einen Dihydroxyangeloyl-Rest trägt. Das NMR-Spektrum läßt weiterhin erkennen, daß es sich nicht um ein Methylenlacton handelt. Intensive NMR-spektroskopische Untersuchungen führen schließlich zur Konstitution 41. Wir möchten das Lacton Petiolarid nennen.

Bemerkenswert ist die nach Acetylierung beobachtete Aufspaltung der 20-H-Signale, nach Zusatz von $Eu(fod)_3$ spaltet auch die zweite CH_2 (19-H)-Gruppe auf.

Die beobachteten Kopplungen und Verschiebungen sind am besten mit der angegebenen Konfiguration zu vereinbaren, die relativen Stellungen sind durch die NMR-

Daten eindeutig geklärt. Der Grundkörper von **41** ist relativ nahe verwandt mit dem Ligustrin, das aus *Ageratina ligustrina* (DC) King et Rob. isoliert wurde⁴⁾.



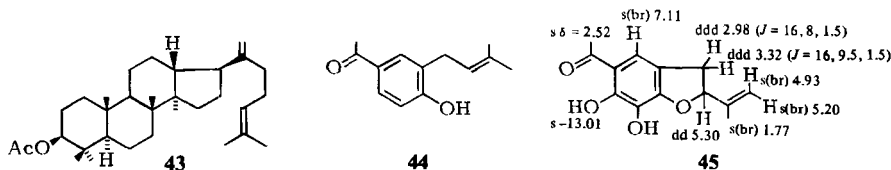
Tab. 6. ¹H-NMR-Daten von **41** und **42** (δ-Werte, CDCl₃, TMS als innerer Standard)

	41	42	Δ ^{a)}
1-H	s(br) 3.02	s(br) 3.02	0.12
2-H	s(br) 5.58	s(br) 5.59	0.10
4-H	d(br) 3.32	d(br) 3.32	0.22
5-H	dd 4.34	dd 4.34	0.49
6-H	dd 2.60	dd 2.60	0.33
7-H	d(br) 5.43	d(br) 5.43	0.54
8 α -H	dd 2.65	dd 2.65	0.34
8 β -H	d(br) 2.46	d(br) 2.46	0.20
11-H	dq 2.75	dq 2.75	0.49
13-H	d 1.13	d 1.13	0.48
14-H	s(br) 1.61	s(br) 1.60	0.22
15-H	s(br) 1.93	s(br) 1.94	0.14
18-H	t(br) 6.90	t(br) 6.90	0.81
19-H	d(br) 4.43	d 4.90	dd 1.27 1.16
20-H	s(br) 4.35	d 4.86 4.76	1.08 1.03
OAc	—	s 2.10 s 2.02	0.47 0.64

^{a)} Δ-Werte nach Zusatz von ca. 0.2 Moläquiv. Eu(fod)₃.

$J_{4,5} = 10$ Hz; $J_{5,6} = 10$; $J_{6,7} = 10$; $J_{6,11} = 7$; $J_{7,8\alpha} = 6$; $J_{7,8\beta} = 0$; $J_{8\alpha,8\beta} = 15$; $J_{20,20'} = 12$.

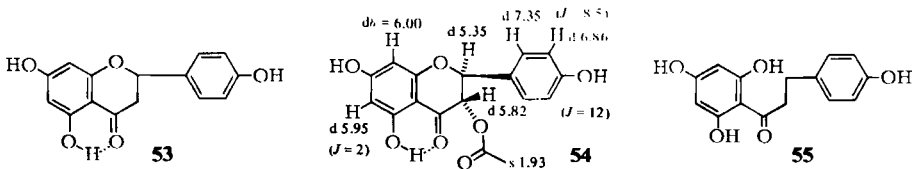
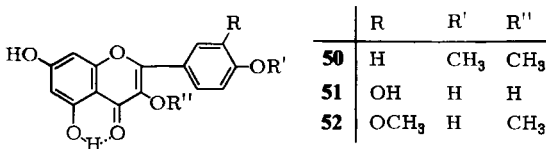
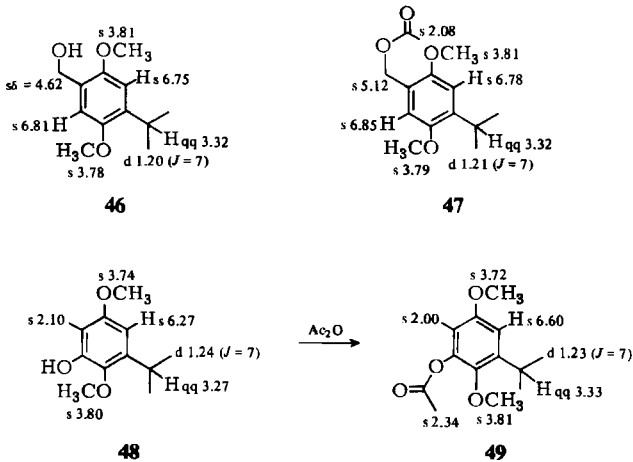
Die Wurzeln von *Ageratina espinosara* (Gray) King et Rob. enthalten Dammadienylacetat (**43**)¹⁸⁾ sowie **1**, **4**, **18** und das bereits bekannte Keton **44**¹³⁾. Außerdem isoliert man eine Verbindung der Summenformel C₁₃H₁₄O₄, der nach dem ¹H-NMR-Spektrum die Konstitution **45** zukommen dürfte. Schließlich erhält man noch die Thymolderivate **46**, **47** und **48**, deren Konstitutionen sich klar aus den NMR-Daten ableiten lassen.



¹⁸⁾ J. S. Mills, J. Chem. Soc. 1956, 2196.

Auch die NMR-Daten des aus **48** erhaltenen Acetats (**49**) sprechen für das Substitutionsmuster.

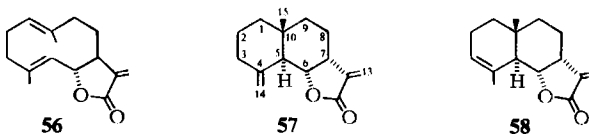
Die oberirdischen Teile enthalten **39**, **18** und **47**. Außerdem isoliert man aus den polaren Anteilen die Flavone **50–52** und das Flavanon Naringenin (**53**) sowie ein weiteres, offenbar noch nicht bekanntes, dem auf Grund der NMR-Daten die Konstitution **54** zukommen dürfte. Schließlich erhält man noch Phloretin (**55**):



Die Wurzeln und auch die oberirdischen Teile von *Critonia morifolia* (Mill) King et Rob., die ebenfalls zur alten Gattung *Eupatorium* gehört, enthalten Custonolid (**56**) sowie zwei weitere Lactone der Summenformel C₁₅H₂₀O₂. In beiden Fällen handelt es sich um Methylenlactone, wie aus den NMR-Signalen zu erkennen ist. Sie unterscheiden

sich durch das Vorliegen der Gruppierung >=CH_2 bzw. -CH=C-CH_3 . Konstitution und Konfiguration **57** bzw. **58** dieser Lactone folgen wiederum aus den NMR-Spektren sowie durch Messungen unter Zusatz von Eu(fod)₃. Die Zuordnungen wurden durch

Doppelresonanzmessungen bestätigt. Auch das ^{13}C -Spektrum von **57** steht mit der angegebenen Formel gut im Einklang. Wir möchten die Lactone Critonilid bzw. Isocritonilid nennen:



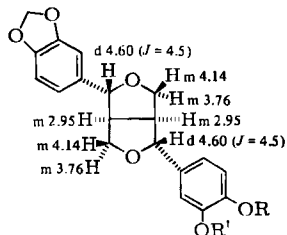
Tab. 7. NMR-Daten von **57** und **58** (δ -Werte, CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

		57	$\Delta^a)$	58	$\Delta^a)$	57 (^{13}C)		
1-H	m	1.32		m	1.32	C-1	t 41.4	
2-H	m	1.61		m	2.03	C-2	t 23.2	
3 α -H	m	1.93	0.25	} s(br) 5.42	0.19	C-3	t 37.0	
3 β -H	d(br)	2.34	0.18			C-4	s 144.5	
5-H	d(br)	1.67	1.04	d(br)	1.86	1.21	C-5	d 52.9
6-H	dd	4.81	0.83	dd	4.61	1.01	C-6	d 76.4
7-H	dddd	3.28	0.85	dddd	3.28	1.07	C-7	d 39.4
8-H	m	2.03		m	2.03		C-8	t 19.9
9 α -H	m	1.32		} m	1.32		C-9	t 34.8
9 β -H	d(br)	1.43				C-10	s 36.3	
13-H	d	6.28	1.48	d	6.28	1.96	C-11	s 137.7
13-H	d	5.23	0.54	d	5.53	0.84	C-12	s 170.4
14-H	s(br)	4.95	0.23	} s	1.85	0.40	C-13	t 119.3
14-H	s(br)	4.79	0.51				C-14	t 108.5
15-H	s	0.79	0.29	s	0.86	0.35	C-15	q 16.3

$^a)$ Δ -Werte nach Zusatz von ca. 0.2 Moläquivalenten $\text{Eu}(\text{fod})_3$, bezogen auf Substanz.

$J_{3\alpha,3\beta} = J_{9\alpha,9\beta} = 13 \text{ Hz}$; $J_{5,6} = 11$; $J_{6,7} = 7.5$; $J_{7,13} = 3.5$; $J_{7,8} \approx 5, 3$.

Die oberirdischen Teile von *Fleischmannia pycnocephala* King et Rob. enthalten offenbar weder Thymol- noch *p*-Hydroxyacetophenon-Derivate. Man isoliert lediglich Sesamin (**59**) und den offenbar noch nicht bekannten Dimethylether **60**. Die NMR-Daten entsprechen völlig denen der bereits bekannten Tetramethoxyverbindung Eudesmin¹⁹⁾, es ist also 2-Epifargesin (vgl. Lit.²⁰⁾):



	R	R'
59	-CH ₂ -	
60	CH ₃	CH ₃ (s 3.80 und 3.77)

¹⁹⁾ A. Birch, P. Macdonald und A. Pelter. J. Chem. Soc. C **1967**, 1968; A. Pelter, ebenda **1968**, 74.

²⁰⁾ H. Karisawa, T. Kusomi, H. Hsu und Y. P. Chen, Bull. Chem. Soc. Japan **1970**, 3631.

Überblickt man die bisher vorliegenden Ergebnisse über die Inhaltsstoffe der neuen Gattung *Ageratina*, so ergibt sich ein nicht ganz einheitliches Bild, da die bisher untersuchten Arten doch z. T. unterschiedliche Verbindungstypen enthalten. Die *p*-Hydroxyacetophenon-Derivate beobachtet man in großer Mannigfaltigkeit in vier Arten, *A. scorodonioides*, *A. petiolaris* und *A. espinosara* sowie in der schon untersuchten *A. riparia*; sie werden jedoch bei *A. glabrata* ersetzt durch Thymolderivate, die allerdings auch in *A. espinosara* zusammen mit *p*-Hydroxyacetophenon-Derivaten vorkommen. Die aus *A. glabrata* isolierten Sesquiterpene sind wiederum verwandt mit den aus *Critonia morifolia* isolierten, während die bei *A. petiolaris* aufgefundenen mit diesen nicht sehr nahe verwandt sind. Wie schon erwähnt steht jedoch das hier isolierte Lacton **41** in enger Beziehung zum Ligustrin aus *A. ligustrina*. Das Nerolidolderivat **29** wiederum zeigt Verwandtschaften zur Gattung *Brickellia* an. Ob sich die Gattung *Fleischmannia* so deutlich abgrenzt, wie die Untersuchung der einen Art vermuten läßt, ist noch nicht zu entscheiden. Zweifellos müssen noch erheblich mehr Arten aus der *Eupatorium*-Gruppe untersucht werden, ehe man erkennen kann, ob sich klare chemotaxonomische Gesichtspunkte abzeichnen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9, in CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270 und Varian XL 100, δ -Werte, TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, Direktleinlaß, 70 eV; Optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, in CHCl_3 . Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile²¹ extrahierte man bei Raumtemp. mit Ether und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch Säulenchromatographie (SiO_2 , Akt.-St. II). Die einzelnen Fraktionen wurden dann durch mehrfache Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO_2 , GF 254) aufgetrennt. Als Laufmittel dienten, wenn nicht anders angegeben, Ether/Petrolether (30–60°C) (= E/PE)-Gemische. Die isolierten Verbindungen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren.

Ageratina glabrata (HBK) King et Rob.: 400 g oberirdische Teile ergaben 9 mg Bornylacetat, 25 mg **9** (E/PE 1:5), 10 mg **10** (E/PE 1:5), 136 mg **2**, 90 mg **1**, 518 mg **3** (E/PE 2:3), 207 mg **5** (E/PE 2:3), 140 mg **4** (E/PE 1:1), 100 mg **11** (E/PE 1:1), 1,9 g **6** (E/PE 1:1), 260 mg **7** (E/PE 1:1), 80 mg **16** (E/ CH_3OH 40:1) und 1 g **12** (E/ CH_3OH 10:1).

1,5 kg Wurzeln lieferten 480 mg **18**, 12 mg **19**, 129 mg **2**, 46 mg **1**, 25 mg **4**, 57 mg **20** und 7 mg **21** (E/ CH_3OH 20:1).

Ageratina scorodonioides (Gray) King et Rob.: 350 g Wurzeln ergaben 116 mg **22**, 19 mg **26** (E/PE 1:1), 170 mg **27**, 57 mg **25**, 58 mg **24**, 30 mg **23** und 13 mg **32**.

600 g oberirdische Teile lieferten 12 mg **28**, 27 mg **33**, 23 mg **29** und 115 mg **30** (E/PE 1:1).

Ageratina petiolaris (Moc.) King et Rob.: 500 g Wurzeln ergaben 6 mg **1**, 9 mg **4**, 45 mg **22**, 25 mg **24**, 30 mg **35** (E/PE 1:1), 5 mg **34**, 4 mg **36** (E/PE 1:1) und ein nicht weiter untersuchtes Gemisch von ca. 5 g Triterpenen.

²¹ Im Mai 1975 in Mexiko gesammelt. Für die Bestimmung des Pflanzenmaterials danken wir Herrn F. Ramos, Herbarium des Botanischen Instituts of the University of Mexiko City. Herbar-Belege T. U. Berlin, Nr. 46–75, 28–75, 45–75, 73–75, 54–75, 58–75.

300 g oberirdische Teile lieferten 45 mg 39, 25 mg 31, 15 mg 40 (E/PE 1 : 3), 30 mg 34, 22 mg 35, 7.5 mg 36 (E), 10 mg 37 (E/PE 1 : 1), und 100 mg 41 (E/CH₃OH 20 : 1).

Ageratina espinosara (Gray) King et Rob.: 1.3 kg Wurzeln ergaben 1 g 18, 200 mg 43, 7 mg 44, 6 mg 1, 35 mg 4, 230 mg 47 (E/PE 1 : 4), 200 mg 48 (E/PE 1 : 4), 7 mg 46 (E) und 120 mg 45 (E).

350 g oberirdische Teile lieferten 30 mg 39, 20 mg 18, 10 mg 47, 200 mg 50, 20 mg 52, 1.5 g 51, 90 mg 53, 45 mg 54 (PE/Aceton 3 : 1) und 100 mg 55.

Critonia morifolia (Mill.) King et Rob.: 800 g Wurzeln ergaben 2 g 56, 1 g 57 (E/PE 1 : 4) und 1 g 58 (E/PE 1 : 4).

500 g oberirdische Teile lieferten 240 mg 39, 350 mg 56 und 15 mg 57.

Fleischmannia pycnocephala (Less.) King et Rob.: 150 g oberirdische Teile ergaben 15 mg 59 und 13 mg 60 (E/PE 1 : 1). 70 g Wurzeln lieferten keine definierten Produkte.

10-Benzoyloxy-8,9-epoxythymol-isobutyrat (3): Farbloses Öl. — IR: PhOCOR 1760; PhCO₂R 1725; Aromat 1625, 1600, 1470, 1450, 1310 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 354.148 (2%) (ber. für C₂₁H₂₂O₅ 354.147); PhCO⁺ 105 (100); (H₃C)₂CHCO⁺ 71 (35).

10-Acetoxy-8,9-epoxy-6-methoxythymol-isobutyrat (4): Farbloses Öl. — IR: PhOCOR 1760; Aromat 1625, 1560, 1520 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 322.142 (14%) (ber. für C₁₇H₂₂O₆ 322.142); — O=C=C(CH₃)₂ 252 (11); 252 — AcOH 192 (100); (H₃C)₂CHCO⁺ 71 (20); H₃CCO⁺ 43 (52).

10-Benzoyloxy-8,9-epoxy-6-methoxythymol-isobutyrat (5): Farbloses Öl. — IR: PhOCOR 1760; PhCO₂R 1730; Aromat 1605, 1505, 1455, 1450, 1405, 1320 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 384.158 (6%) (ber. für C₂₂H₂₄O₆ 384.157); — O=C=C(CH₃)₂ 314 (5); — PhCO₂H 262 (7); PhCO⁺ 105 (100).

10-Benzoyloxy-8,9-epoxy-6-hydroxythymol-isobutyrat (6): Farblose Kristalle aus Ether/Petrol-ether, Schmp. 111°C. — IR: OH 3620; PhOCOR 1760; PhCO₂R 1725; Aromat 1600, 1410 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 370.142 (5%) (ber. für C₂₁H₂₂O₆ 370.142); — O=C=C(CH₃)₂ 300 (8); 300 — PhCO₂H 178 (95); PhCO⁺ 105 (100).

$$[\alpha]_{24}^{24} = \frac{589}{+12} \quad \frac{578}{+12.5} \quad \frac{546}{+14} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+24^\circ} \quad (c = 2.5)$$

30 mg 6 erwärmte man 1 h mit 1 ml Acetanhydrid auf 70°C. Nach Eindampfen i. Vak. und DC (E/PE 1 : 1) erhielt man 30 mg 8, farbloses Öl. — IR: PhOCOR 1760; PhCO₂R 1725; Aromat 1595 cm⁻¹.

10-Cinnamoyloxy-8,9-epoxy-6-hydroxythymol-isobutyrat (7): Zähes, farbloses Öl. — IR: OH 3620; PhOCOR 1760; C=CCO₂R 1720, 1630 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 396.159 (8%) (ber. für C₂₃H₂₄O₆ 396.157); — O=C=C(CH₃)₂ 326 (3); — PhCH=CHCO₂H 248 (8); 248 — O=C=C(CH₃)₂ 178 (58); PhCH=CHCO⁺ 131 (100); (H₃C)₂CHCO⁺ 71 (20).

10-Isobutyryloxy-8,9-dehydrothymol-isobutyrat (9): Farbloses Öl. — IR: PhOCOR 1755; RCO₂R 1735; C=C 1645; Aromat 1620, 1465, C=CH₂ 905 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 304.167 (6%) (ber. für C₁₈H₂₄O₄ 304.167); — O=C=C(CH₃)₂ 234 (14); 234 — RCO₂H 146 (100); (H₃C)₂CHCO⁺ 71 (31).

10-(2-Methylbutyryloxy)-8,9-dehydrothymol-isobutyrat (10): Farbloses Öl. — IR: PhOCOR 1755; RCO₂R 1735; C=C 1645 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 318.182 (5%) (ber. für C₁₉H₂₆O₄ 318.183); — O=C=C(CH₃)₂ 248 (8); — RCO₂H 216 (5); 216 — O=C=C(CH₃)₂ 146 (100); (H₃C)₂CHCO⁺ 71 (30).

10-Benzoyloxy-6-hydroxy-8,9-dehydrothymol-isobutyrat (11): Zähes, farbloses Öl. — IR: OH 3610; PhOCOR 1760; PhCO₂R 1725; C=C 1645 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 354.148 (7%) (ber. für

$C_{21}H_{22}O_5$ 354.149); $-O=C=C(CH_3)_2$ 284 (39); 284 $-PhCO_2H$ 162 (100); $PhCO^+$ 105 (40); $(H_3C)_2CHCO^+$ 71 (18).

3-Oxo-isocostussäure (12): Farlose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 153°C. — IR: CO_2H 3500–2700, 1705; $C=C-C=O$ 1705, 1625 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 248.140 (70%) (ber. für $C_{15}H_{20}O_3$ 248.141); $-CH_3$ 233 (100); $-H_2O$ 230 (19); 230 $-CH_3$ 215 (21).

90 mg **12** in 2 ml Ether versetzte man mit einem Überschuß an Diazomethan in Ether. Nach 5 min wurde eingedampft. Nach DC (E/PE 3:2) erhielt man 55 mg **13**, farbloses Öl, IR: $C=CCO_2R$ 1725, 1630; $C=C-C=O$ 1670, 1618 cm^{-1} .

30 mg **13** in 3 ml Methanol versetzte man mit 100 mg $NaBH_4$. Nach 10 min zersetzte man mit verd. Schwefelsäure, nahm in Ether auf und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (E/PE 3:2). Man erhielt 24 mg **14**, das 1 h mit 0.5 ml Acetanhydrid auf 70°C erwärmt wurde. Nach Abdampfen des Acetanhydrids i. Vak. reinigte man durch DC (E/PE 3:2) und erhielt 16 mg **15**, farbloses Öl. — IR: $C=CCO_2R$ 1725, 1625; OAc 1740, 1240 cm^{-1} .

Isocostussäure (16): Zähes, farbloses Öl. — IR: CO_2H 3500–2700, 1690; $C=C-C=O$ 1690, 1620; $C=C$ 1645 cm^{-1} .

10 mg **16** wurden wie oben mit Diazomethan verestert. Nach DC (E/PE 1:1) erhielt man 5 mg **17**, farbloses Öl. — MS: $M^+ m/e$ 248.177 (58%) (ber. für $C_{16}H_{24}O_2$ 248.178); $-CH_3$ 233 (100); 233 $-CH_3OH$ 201 (43).

3-Hydroxytoxol (21): Farbloses Öl. — IR: OH 3600; $PhCO$ 1675; Aromat 1610, 1595 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 234.089 (8%) (ber. für $C_{13}H_{14}O_4$ 234.089); $-OH$ 217 (100).

6-Acetyl-8-methoxy-2,2-dimethyl-2H-chromen (26): Farbloses Öl. — IR: $PhCO$ 1670; $C=C$ 1640; Aromat 1595, 1490, 1480 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 232.108 (60%) (ber. für $C_{14}H_{16}O_3$ 232.110); $-CH_3$ 217 (100).

6-Acetyl-5,8-dimethoxy-2,2-dimethyl-2H-chromen (30): Farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 63°C. — IR: $PhCO$ 1675; $C=C$ 1640; Aromat 1590, 1480, 1420, 1390, 1380, 1365, 1290, 1280, 1170, 1140, 1100, 1070 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 262.121 (23%) (ber. für $C_{15}H_{18}O_4$ 262.120); $-CH_3$ 247 (100).

2,6-Dimethoxybenzoesäure-benzylester (35): Farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 64.5°C. — IR: CO_2R 1740; Aromat 1600, 1485 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 272.105 (40%) (ber. für $C_{16}H_{16}O_4$ 272.105); $-OCH_2Ph$ 165 (100).

2,3,6-Trimethoxybenzoesäure-benzylester (36): Farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 54.5°C. — IR: CO_2R 1740; Aromat 1600, 1475 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 302.115 (100%) (ber. für $C_{17}H_{18}O_5$ 302.115); $-OCH_2Ph$ 195 (15); $C_7H_7^+$ 91 (41).

2,6-Dimethoxybenzoesäure-3'-methoxybenzylester (37): Zähes, farbloses Öl. — IR: CO_2R 1730; Aromat 1595, 1470 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 302.115 (50%) (ber. für $C_{17}H_{18}O_5$ 302.115); $-OCH_2C_6H_4OCH_3$ 165 (100).

10 mg **37** erwärmte man in 2 ml Methanol und 1 ml 4 N KOH 20 min zum Sieden. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Ether auf und erhielt nach DC (E/PE 1:1) 3 mg **38**, farbloses Öl. — MS: $M^+ m/e$ 138 (100%); $-CHO$ 109 (5).

2-Acetoxy-3,4,6,11-tetradehydrocadinan-7-on (40): Farbloses Öl. — IR: OAc 1740, 1240; $C=C-C=O$ 1690 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ —; $-AcOH$ 216.151 (100%) (ber. für $C_{15}H_{20}O$ 216.151); 216 $-CH_3$ 201 (45).

Petiolarid (41): Zähes, farbloses Öl. — IR: OH 3600–3300; γ -Lacton 1780; $C=CCO_2R$ 1720 cm^{-1} .

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-52.5} \quad \frac{578}{-55} \quad \frac{546}{-64} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-123^\circ} \quad (c = 2.87)$$

50 mg **41** erwärmte man in 3 ml Acetanhydrid, 0,2 ml absol. Pyridin und 20 mg 4-Pyrrolidinopyridin 30 min auf 70°C. Nach Eindampfen i. Vak. und Neutralwaschen des in Ether aufgenommenen Rückstandes reinigte man durch DC (E/PE 3:1). Man erhielt 50 mg **42**, farbloses Öl. – IR: γ -Lacton 1785; OAc 1750, 1220; C=CCO₂R 1720 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* –; –[•]OCOR 230.131 (100%) (ber. für C₁₅H₁₈O₂ 230.131); –[•]CH₃ 215 (14); O=C=C(CH₂OAc)CH=CH-OH⁺ 156 (64).

20 mg **42** in 3 ml Methanol ließ man 12 h mit 1 ml 1 N KOH bei Raumtemp. stehen. Das Reaktionsprodukt lieferte nach DC (E/PE 3:1) 7,5 mg des entsprechenden Alkohols. – MS: M⁺ *m/e* 248.141 (100%) (ber. für C₁₅H₂₀O₃ 248.141).

7-Hydroxy-2,3-dihydroeuparin (45): Farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 112°C. – IR: OH 3550; C=O (brückengebunden) 3400–2700, 1645 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* 234.089 (63%) (ber. für C₁₃H₁₄O₄ 234.089); –[•]CH₃ 219 (65); C₃H₇⁺ 43 (100).

7-Hydroxythymohydrochinon-dimethylether (46): Farbloses Öl. – IR: OH 3600; Aromat 1510, 1470 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* 210.124 (100%) (ber. für C₁₂H₁₈O₃ 210.126); –[•]CH₃ 195 (75).

7-Acetoxythymohydrochinon-dimethylether (47): Farbloses Öl. – IR: OAc 1745, 1240; Aromat 1510 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* 252.134 (100%) (ber. für C₁₄H₂₀O₄ 252.136); –[•]CH₃ 237 (55).

6-Hydroxythymohydrochinon-dimethylether (48): Farbloses Öl. – IR: OH 3530; Aromat 1590, 1500 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* 210.125 (85%) (ber. für C₁₂H₁₈O₃ 210.126); –[•]CH₃ 195 (100).

50 mg **48** in 2 ml Acetanhydrid, 0,1 ml absol. Pyridin und 20 mg 4-Pyrrolidinopyridin erwärmte man 30 min auf 70°C. Nach Aufarbeitung (s. o.) erhielt man 50 mg **49**, farbloses Öl. – IR: PhOAc 1770, 1230; Aromat 1600, 1490 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* 252 (35%); – CH₃CO⁺ 209 (100); 209 –[•]CH₃ 194 (75).

9-Acetoxyningenin (54): Farblose Kristalle aus CHCl₃/Ether, Schmp. 224,5°C. – IR (KBr): OH 3600–3000; OAc 1740, 1240; C=O 1640; Aromat 1610, 1480 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* 330.074 (5%) (ber. für C₁₇H₁₄O₇ 330.070); – AcOH 270 (50); (HO)₃C₆H₂CO⁺ 153 (100).

Critonilid (57): Farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 73,5°C. – IR: γ -Lacton 1760; C=C 1650 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* 232.146 (100%) (ber. für C₁₅H₂₀O₂ 232.146); –[•]CH₃ 217 (90).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+140.3} \quad \frac{578}{+146.7} \quad \frac{546}{+166.7} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+283.9^\circ} \quad (c = 2.05)$$

Isocritonilid (58): Farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 57°C. – IR: γ -Lacton 1760 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* 232.147 (100%) (ber. für C₁₅H₂₀O₂ 232.146); –[•]CH₃ 217 (75).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+51.1} \quad \frac{578}{+53.2} \quad \frac{546}{+60.2} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+98.4^\circ} \quad (c = 2.06)$$

2-Epifargesin (60): Nicht völlig rein erhaltenes farbloses Öl. – IR: Aromat 1605, 1590, 1520, 1505 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* 370.141 (100%) (ber. für C₂₁H₂₂O₆ 370.142); –[•]OCH₃ 339 (10); A^{*)} 219 (15); B^{*)} 203 (82); C^{*)} 165 (64); D^{*)} 149 (71).

