

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 82¹⁾

Über neue Inhaltsstoffe aus Vertretern der *Eupatorium*-Gruppe

Ferdinand Bohlmann* und Michael Grenz

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

Eingegangen am 29. Juni 1976

Die Isolierung der Inhaltsstoffe aus sieben weiteren Arten der *Eupatorium*-Gruppe ergab neben bereits bekannten Verbindungen zwei neue Chromene (5 und 6), zwei neue Sesquiterpene (19 und 26) sowie zwei neue Diterpene (14 und 21), deren Konstitutionen vor allem durch spektroskopische Methoden geklärt werden.

Naturally Occurring Terpene Derivatives, 82¹⁾

Constituents from Representatives of the *Eupatorium* Group

Isolation of the constituents of seven further species of the *Eupatorium* group yields besides already known compounds two new chromenes (5 and 6), two new sesquiterpenes (19 and 26) as well as two new diterpenes (14 and 21); their structures are elucidated mainly by spectroscopic methods.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der systematischen Untersuchung der Inhaltsstoffe der Vertreter der großen Gruppe der alten Gattung *Eupatorium*, um zu prüfen, wie weit die chemischen Merkmale den botanischen entsprechen^{1,2)}. Kürzlich haben wir einige in Mexiko heimische *Ageratina*-Arten (Tribus *Eupatorieae*, Fam. *Compositae*) untersucht²⁾. Inzwischen standen uns drei Arten aus Ecuador zur Verfügung.

Die Wurzeln von *Ageratina exertovenosa* (Klatt) King et Rob. enthalten in Spuren das weitverbreitete Pentainen 1, das z. B. auch in den Wurzeln von *A. altissima* (L.) King et Rob. vorkommt³⁾, sowie Spuren eines Entetrainens, das nach den UV-Spektren dialkylsubstituiert sein muß, jedoch aus Substanzmangel in seiner Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte. Weiterhin findet man mehrere Chromen-Derivate, von denen wir zwei (3 und 4) bereits aus einer *Flourensia*-Art⁴⁾ isoliert haben. Die beiden anderen Ester sind schwer von 4 abtrennbar und besitzen nach den ¹H-NMR-Spektren und den Massenspektren die analogen Konstitutionen 5 und 6. Außerdem isoliert man noch das Benzoat 7, das wir kürzlich aus *Ageratina glabrata* (HBK) King et Rob. isoliert haben²⁾.

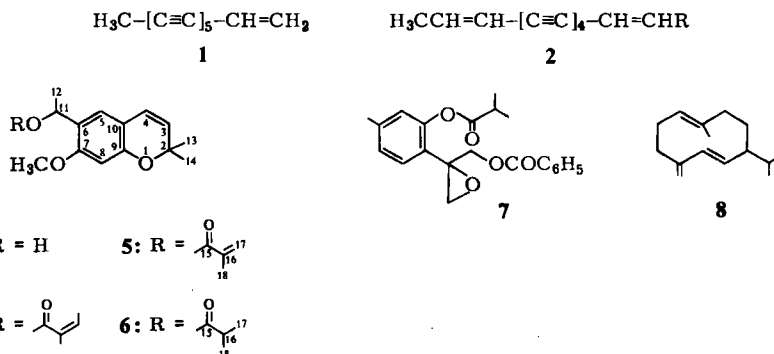
Die oberirdischen Teile enthalten neben Germacren D (8) ebenfalls 7.

¹⁾ 81. Mitteil.: F. Bohlmann, Ch. Zdero und M. Grenz, Chem. Ber. 110, 1034 (1977).

²⁾ F. Bohlmann, J. Jakupovic und M. Lonitz, Chem. Ber. 110, 301 (1977).

³⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und Ch. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.

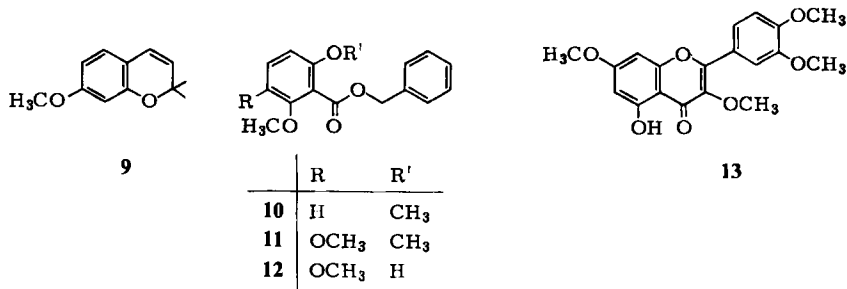
⁴⁾ F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. 110, 295 (1977).

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten von **5** und **6** (δ-Werte in ppm, *J* in Hz, TMS als innerer Standard, CDCl₃)

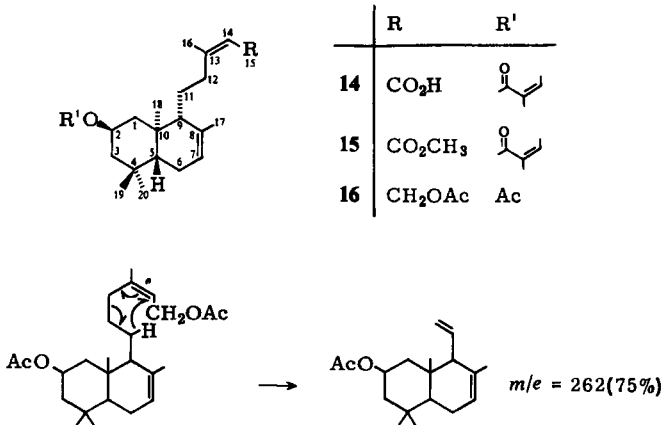
	5	6
3-H	d 6.27	d 6.27
4-H	d 5.46 <i>J</i> _{3,4} = 9.5	d 5.46 <i>J</i> _{3,4} = 9.5
5-H	s 6.95	s 6.95
8-H	s 6.34	s 6.34
11-H	q 6.24	q 6.13
12-H	d 1.48 <i>J</i> _{11,12} = 7	d 1.47 <i>J</i> _{11,12} = 7
13/14-H	s 1.42	s 1.42
OCH ₃	s 3.78	s 3.77
RCO ₂ -	s(br) 1.96	d 1.19
	dq 6.14	d 1.15 <i>J</i> _{16,17} = 7
	dq 5.55 <i>J</i> _{17,18} = <i>J</i> _{17,17} = 1	

Die Wurzeln von *Ageratina pichinchensis* (HBK) King et Rob. liefern das Methoxychromen **9**, das neben **8** auch in den oberirdischen Teilen vorkommt. **9** ist bereits aus *Eupatorium chinense* L. isoliert worden⁵⁾.

Die Wurzeln von *Ageratina dendroides* (Spreng.) King et Rob. enthalten weder *p*-Hydroxyacetophenon- noch Thymol-Derivate. Man isoliert jedoch mehrere Benzylbenzoate, die wir bereits bei *A. petiolaris* beobachtet haben²⁾. Lediglich **12** ist offenbar noch nicht bekannt.



⁵⁾ T. R. Kasturi und T. Manithomas, Tetrahedron Lett. 1967, 2573.

Tab. 2. ¹H-NMR-Signale von 14–16 (δ-Werte, TMS als innerer Standard)

	14 (CDCl ₃)	15	16 (C ₆ D ₆)	+ Eu(fod) ₃ ^{a)}	Δ	16 (CDCl ₃)
1α	ddd 2.22	ddd 2.25	ddd 2.26	ddd 5.60	3.34	ddd 2.11
1β	dd 1.16		dd 1.07	dd 2.86	1.79	dd 1.06
2α	dddd 5.09		dddd 5.21	dddd 7.86	2.65	dddd 5.00
3α	m 1.8–1.9		m 1.8	d(br) 3.06	≈1.25	m 1.9
3β	d 1.31		dd 1.24	dd 2.39	1.15	dd 1.23
5β	dd 1.24		dd 1.06	dd 1.76	0.70	dd 1.22
6	m 1.9 ^{b)}		m 1.8 ^{b)}	m 2.1 ^{b)}	≈0.3	m 2.05 ^{b)}
7	s(br) 5.42		s(br) 5.35	s(br) 5.57	0.22	s(br) 5.42
9β	m 1.8 ^{b)}		m 1.6 ^{b)}	m 2.05 ^{b)}	≈0.45	
11	} m 1.6	dddd 1.57	m 1.45	ddd 2.62	1.17	ddd 1.48
11'		dddd 1.39	m 1.25	m 1.95	0.7	ddd 1.32
12	ddd 2.78	ddd 2.74	ddd 2.12	ddd 3.24	1.12	ddd 2.26
12'	ddd 2.65	ddd 2.66	ddd 2.03	ddd 2.86	0.83	m 2.05
14	tq 5.65	tq 5.63	t(br) 5.38	t(br) 6.21	0.83	t(br) 5.36
15	—	—	} d 4.62	dd 6.81	2.19	} d 4.55
15'	—	—		dd 7.14	2.52	
16	d 1.93	d 1.90	d 1.70	d 2.05	0.35	d 1.79
17	s(br) 1.77	s(br) 1.79	s(br) 1.60	s(br) 1.94	0.34	s(br) 1.73
18	s 0.93	s 0.94	s 0.80	s 1.35	0.55	s 0.93
19	s 1.00		s 0.88	s 0.94	0.06	s 0.97
20	s 0.87		s 0.80	s 1.07	0.27	s 0.83
OCH ₃	—	s 3.64	—	—	—	—
OAc	—	—	s 1.75	s 4.02	2.27	} s 2.05
OAc	—	—	s 1.82	s 4.72	2.80	

^{a)} ≈ 0.4 Äquivalente.^{b)} Zuordnung unsicher.

J(Hz) 14–16: 1α,1β = 11.5; 1α,2α = 3.5; 1β,2α = 11.5; 1α,3α = 3; 2α,3α = 3.5; 2α,3β = 11.5; 5β,6α = 10; 5β,6β = 4; 9β,11 = 6; 9β,11' ≈ 5; 11,11' = 12; 11,12 = 12; 11',12 = 6; 11,12' = 6; 11',12' = 12; 12',12' = 12; 14',16 ≈ 1; 12,14 ≈ 1. Bei 16: 14,15 = 7.

Die oberirdischen Teile ergeben neben Germacren D (8) und dem bekannten Flavon 13 als Hauptinhaltsstoff eine Diterpensäure, die nach Veresterung mit Diazomethan einen Methylester der Summenformel $C_{26}H_{40}O_4$ liefert. Das 1H -NMR-Spektrum läßt erkennen, daß als zweite O-Funktion ein Angelicaester vorhanden ist [qq $\delta = 6.02$ (1) ($J = 7, 1$ Hz), dq 1.98 (3) ($J = 7, 1$), dq 1.90 ppm (3) ($J = 1, 1$)], der äquatorial an einem C-Atom angeordnet sein muß, das von zwei CH_2 -Gruppen flankiert ist [dddd 5.09 ppm (1) ($J = 11, 11, 3.5, 3.5$ Hz)]. Nach Alanat-Reduktion und Acetylierung erhält man ein Diacetat. Eine eingehende NMR-spektroskopische Untersuchung des Angelicats und des Diacetats führt zu den Konstitutionen 15 und 16, so daß der Naturstoff 14 vorliegen dürfte (s. Tab.2). Auch die Massenspektren stehen mit dieser Annahme im Einklang. Beim Diacetat 16 beobachtet man kein Molekül-Ion, dafür jedoch ein intensives Fragment bei $m/e = 262$, das offenbar durch eine McLafferty-Spaltung gebildet wird. Es handelt sich also um ein Labdan-Derivat. Derartige Diterpene sind bereits aus mehreren Vertretern der Tribus *Eupatorieae* isoliert worden, so z. B. aus der Gattung *Austroeupeatorium*¹⁾ und aus mehreren *Brickellia*-Arten⁶⁾. Aus *Brickellia squarossa* haben wir z. B. 3-Hydroxy-14 isoliert. Wahrscheinlich hat 14 die angegebene absolute Konfiguration, da die optische Rotation der des entsprechenden Labdan-Derivates entspricht⁷⁾. Wir möchten 14 Dendroidinsäure nennen.

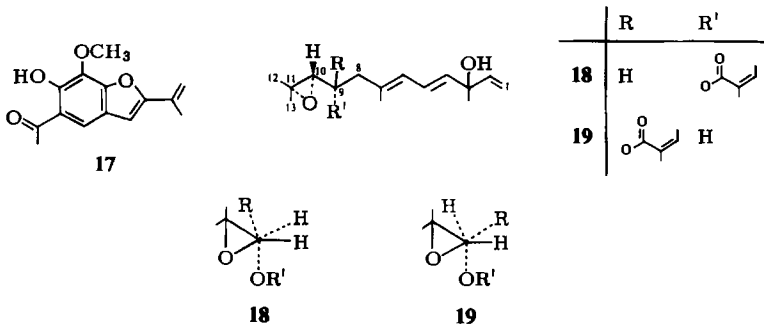
Die Zuordnung der 1H -NMR-Signale wurde durch systematische Entkopplungsexperimente gesichert. Lediglich für 6- und 9-H kann, bedingt durch Überlagerungen, keine sichere Zuordnung getroffen werden. Bemerkenswert ist die offensichtlich unsymmetrische Komplexierung bei Zusatz von $Eu(fod)_3$, die sich im Spektrum von 16 zeigt. Wahrscheinlich ist das auf die geminale Dimethylgruppierung an C-4 und eventuell auf einen gleichzeitigen Angriff auf beide Carbonylgruppen zurückzuführen. Dadurch bedingt sind die Verschiebungen für 1 α - und 18-H deutlich größer als die für 3 α - und 20-H. Die Aufspaltung des 15-H-Signals wird in ähnlichen Fällen häufiger beobachtet.

Die Wurzeln von *Heterocondylus vitalbae* (DC) King et Rob. enthalten das bekannte Methoxyeuparin 17⁸⁾. Die oberirdischen Teile ergeben Germacren D (8) und ein Dehydronerolidol-Derivat, das offensichtlich ein Epimeres des aus *Brickellia veronicaefolia* (HBK) Gray isolierten ist⁶⁾. Alle 1H -NMR-Signale stimmen weitgehend überein mit denen des bereits beschriebenen Angelicats 18, lediglich die Signale für 8- bis 13-H sind etwas unterschiedlich, und die ebenfalls positiven Drehwerte sind größer als die von 18. So ist das Signal für die 8-Protonen in Deuteriochloroform hier ein Multiplett, während bei 18 zwei Doppeldubletts beobachtet werden. Die neue Verbindung zeigt diese Aufspaltung erst in Deuteriobenzol oder nach Zusatz von $Eu(fod)_3$. Die unterschiedlichen relativen Verschiebungen der Signale für 9- und 10-H in den beiden Estern sind am besten erklärbar, wenn man annimmt, daß das $Eu(fod)_3$ gleichzeitig am Epoxid- und Ester-sauerstoff komplexiert. Dann wird nämlich bei 18 9-H stark und bei 19 weniger beeinflusst, da das Proton auf der gegenüberliegenden Seite steht (s. Newman-Projektion). Wir nehmen daher für die beiden Naturstoffe die relativen Konfigurationen 18 und 19 an. Die absolute Konfiguration ist nicht bekannt.

⁶⁾ F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 109, 1436 (1976).

⁷⁾ C. W. L. Bevan, D. E. V. Ekong und J. I. Okugun, J. Chem. Soc. C 1968, 1067.

⁸⁾ F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. 103, 90 (1970).

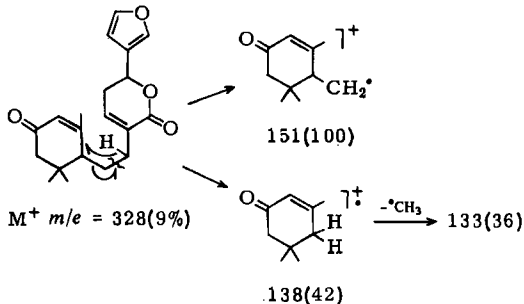
Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Signale für 8- bis 13-H bei **18** und **19** (δ -Werte, TMS als innerer Standard)

	18 (CDCl_3)	J (Hz)	Δ^a	19 (CDCl_3)	J (Hz)	Δ^a	C_6D_6
8-H	dd 2.48	$8,8' = 14$	0.10	} m 2.5	$8,8' = 14$	0.11	dd 2.60
8'-H	dd 2.34	$8,9 = 7$	0.10		$8,9 = 4$	0.12	dd 2.49
9-H	ddd 4.93	$8',9 = 7$	0.30	ddd 4.87	$8',9 = 8$	0.17	ddd 5.12
10-H	d 2.88	$9,10 = 9$	0.08	d 2.79	$9,10 = 8$	0.22	d 2.73
12-H	s 1.39		0.10	s 1.33		0.08	s 1.08
13-H	s 1.29		0.09	s 1.38		0.28	s 1.24

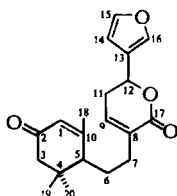
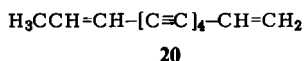
^{a)} Ca. 0.05 mmol $\text{Eu}(\text{fod})_3$, bezogen auf Substanz.

Die Wurzeln von *Hebeclinium macrophyllum* (L.) DC lieferten in Spuren das Entetrainen **20** sowie das Angelicat **18**, das, wie erwähnt, schon aus einer *Brickellia*-Art isoliert wurde⁶⁾. Die oberirdischen Teile enthalten ein komplexes Gemisch mehrerer Diterpene. Aus Substanzmangel konnten wir uns nur mit der Hauptverbindung näher beschäftigen. Eingehende $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Studien führen zu dem Schluß, daß wahrscheinlich **21** vorliegt (s. Tab. 4). Wir möchten **21** Hebeclinolid nennen.

Für eine derartige Struktur mit geöffnetem Ring B spricht auch das Massenspektrum mit den Hauptfragmenten $m/e = 151$ und 138. Die Hochauflösungen lassen vermuten, daß es sich um die angegebenen Prozesse handelt.



Bemerkenswert ist, daß offenbar die Ketocarbonylgruppe sehr viel stärker mit Europium komplexiert als die Lactongruppe (Tab. 4).



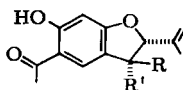
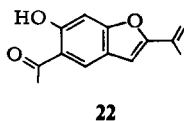
21 (Numerierung
wie bei Labdan-Derivaten)

Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **21** (δ -Werte, TMS als innerer Standard)

	C_6D_6	+ $\text{Eu}(\text{fod})_3^{\text{a)}$	CDCl_3	J (Hz)
1-H	s(br) 5.92	4.96	s(br) 5.84	1,18 = 1
3-H	d 2.30	4.19	d 2.38	
3'-H	d 2.06	4.19	d 2.00	3,3' = 17
5-H	m 2.05	1.10	m 1.91	
6-H	m 1.3–1.5	≈ 1	m 1.58	
7-H	dd(br) 2.32	1.05		6,7 = 10
7'-H	m 2.18	1.06	m 2.33	7,7' = 16
9-H	d(br) 5.71	0.44	d(br) 6.65	
11-H	dd(br) 1.95	0.23	dd(br) 2.71	9,11 \approx 2
11'-H	ddd 1.67	0.19	ddd 2.60	9,11' = 5
12-H	dd 4.78	0.28	dd 5.40	11,12 = 11
14-H	s(br) 6.13	0.07	s(br) 6.45	11',12 = 5
15-H	dd 7.02	0.02	dd 7.43	14,15 = 1.5
16-H	s(br) 7.11	0.08	s(br) 7.50	15,16 = 1.5
18-H	d 1.60	1.36	d 2.02	
19-H	s 0.83	1.57	s 1.11	
20-H	s 0.85	1.09	s 1.04	

^{a)} Ca. 0.5 mol, bezogen auf **21**.

Die Wurzeln von *Condylidium iresinoides* (HBK) King et Rob. enthalten die bereits bekannten Euparin-Derivate **22**–**24**¹⁾ und die oberirdischen Teile ebenfalls **22** und **24** sowie das *trans*-Isomere **25**¹⁾.

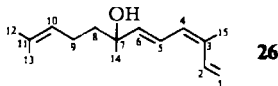


	R	R'
23	H	
24	H	
25		H

Die Wurzeln und die oberirdischen Teile von *Conoclinium coelestinum* (L.) DC liefern nur Sesamin.

Schließlich haben wir noch die Wurzeln von *Eupatorium perfoliatum* L. untersucht. Sie enthalten in Spuren **1** und ein Sesquiterpen, dem nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

die Konstitution **26** zukommen muß, was durch Messungen mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ bestätigt wird. Die 3,4-*Z*-Konfiguration folgt aus der Lage des 2-H-Signals (vgl. Lit.⁹⁾).



Tab. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Daten für **26** (δ -Werte, CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

		$\Delta^a)$			$\Delta^a)$		
1t-H	d	5.25	0.02	9-H	m	2.05	0.75
1c-H	d	5.15	0.0	10-H	m	5.13	0.27
2-H	dd	6.99	0.08	12-H	s(br)	1.60	0.13
4-H	d	6.00	0.28	13-H	s(br)	1.68	0.15
5-H	dd	6.72	0.95	14-H	s	1.32	1.20
6-H	d	5.73	1.13	15-H	s(br)	1.89	0.06
8-H	m	1.6	1.3				

^{a)} Ca. 0.1 mol $\text{Eu}(\text{fod})_3$, bezogen auf **26**.

J (Hz): 1t,2 = 17; 1c,2 = 10; 4,5 = 10; 5,6 = 15.

Überblickt man die bisher vorliegenden Ergebnisse über die Inhaltsstoffe von Vertretern aus zwölf Gattungen der *Eupatorium*-Gruppe, so erkennt man, daß die Neueinreihung der großen Gattung *Eupatorium* nur teilweise mit den chemischen Merkmalen übereinstimmt. Zweifellos reicht die Zahl der untersuchten Vertreter noch nicht aus, um die Chemotaxonomie dieser Gruppe abschließend diskutieren zu können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Förderung dieser Arbeit; Herrn Dr. R. King, Smithsonian Institution, Washington, für die Beschaffung und Bestimmung des Pflanzenmaterials.

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9, in CCl_4 . — $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270, in CDCl_3 , δ -Werte, TMS als innerer Standard. — MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, Direkt einlaß, 70 eV. — Die luft-trockenen, zerkleinerten Pflanzenteile¹⁰⁾ extrahierte man mit Ether/Petrolether (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch Säulenchromatographie (SiO_2 , Akt.-St. II) und anschließend durch mehrfache Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO_2 , GF 254). Als Laufmittel dienten Ether/Petrolether (30–60°C)-(=E/PE)-Gemische. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren. Die isolierten Substanzen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben.

Ageratina exertovenosa (Klatt) King et Rob.⁹⁾: 190 g Wurzeln ergaben Spuren von **1**³⁾ und **2** (PE) (UV: λ_{max} = 398, 368, 342, 283, 267, 254 nm), 30 mg **4**⁴⁾, 15 mg **5** (E/PE 1:6), 10 mg **6** (E/PE 1:6), 50 mg **7**²⁾ und 20 mg **3**⁴⁾. 30 g oberirdische Teile lieferten 50 mg **8**¹¹⁾ und 550 mg **7**²⁾.

7-Methoxy-2,2-dimethyl-6-[1-(2-methylacryloyloxy)ethyl]chromen (**5**): Farbloses Öl. — IR: C=CCO₂R 1725, 1640; C=C 1613; Aromat 1575 cm^{-1} . — MS: M^+ m/e = 302.154 (6%) (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 302.152); — CH_3 287 (40); 287 — $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 201 (100).

⁹⁾ F. Bohmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. **107**, 1416 (1974).

¹⁰⁾ Alle untersuchten Pflanzen wurden im Februar 1976 in Ecuador gesammelt (Smithsonian Institution, Washington — Herbar-Nr. 6899, 6964, 6912, 6950, 6868, 6951, 6865, 6864).

¹¹⁾ K. Yoshihara, Y. Ohta, T. Sakai und Y. Hirose, Tetrahedron Lett. **1969**, 2263.

6-[1-(Isobutyryloxy)ethyl]-7-methoxy-2,2-dimethylchromen (6): Farbloses Öl. — IR: CO₂R 1730; C=C 1615; Aromat 1575 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e = 304.168 (8%) (ber. für C₁₈H₂₄O₄ 304.167); — ·CH₃ 289 (53); 289 — (H₃C)₂C=C=O 219 (35); 289 — C₃H₇CO₂H 201 (100).

Ageratina pichinchensis (HBK) King et Rob.: 15 g Wurzeln ergaben 5 mg 9⁵⁾ und 16 g oberirdische Teile 10 mg 8 und 20 mg 9.

Ageratina dendroides (Spreng.) King et Rob.: 38 g Wurzeln ergaben 30 mg 10²⁾, 2 mg 11²⁾ und 3 mg 12 (E/PE 1 : 1). 27 g oberirdische Teile lieferten 10 mg 8, 100 mg 13 und 80 mg 14 (E/PE 1 : 3).

5,6-Dimethoxysalicylsäure-benzylester (12): Farbloses Öl. — IR: OH (brückengebunden) 3500–2700; C=O 1660; Aromat 1620, 1600 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e = 288.099 (12%) (ber. für C₁₆H₁₆O₅ 288.100); A¹²⁾ 180 (100); 180 — ·CH₃ 165 (38); C₇H₇⁺ 91 (90). — ¹H-NMR: s δ = 11.17 (1); m 7.3–7.5 (5); d 6.97 und 6.35 (je 1H, J = 8 Hz); s 5.44 (2); s 3.86 (3); s 3.81 ppm (3).

Dendroidinsäure (14): Farbloses Öl. — IR: CO₂H 3500–2700, 1700; C=CCO₂R 1720, 1645 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e = 402 (0.1%); — H₂O 384.267 (2%) (ber. für C₂₅H₃₆O₃ 384.266); — C₄H₇CO₂H 302 (11); 302 — ·CH₃ 287 (12); 302 — H₂CC(CH₃)=CHCO₂H 203 (51); C₄H₇CO⁺ 83 (62); 83 — CO 55 (100).

30 mg 14 in 2 ml Ether versetzte man mit einem Überschuß etherischer Diazomethanlösung. Nach 5 min wurde eingedampft und der Rückstand durch DC (E/PE 1 : 3) gereinigt. Man erhielt 25 mg 15, farbloses Öl. — IR: C=CCO₂R 1720, 1650, 1162 cm⁻¹.

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-24} \quad \frac{578}{-25} \quad \frac{546}{-29} \quad \frac{436}{-54} \quad \frac{365 \text{ nm}}{-94^\circ} \quad (c = 3.5, \text{CHCl}_3)$$

MS: M⁺ m/e = 416.294 (0.5%) (ber. für C₂₆H₄₀O₄ 416.293); — CH₃OH 384 (2); — C₄H₇CO₂H 316 (14); 316 — ·CH₃ 301 (11); C₄H₇CO⁺ 83 (69); 83 — CO 55 (100).

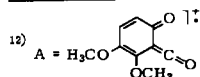
20 mg 15 in 1 ml absol. Ether versetzte man bei Raumtemp. mit 20 mg LiAlH₄. Nach 5 min versetzte man mit Ether/Methanol und anschließend mit verd. Schwefelsäure und nahm in Ether auf. Den Eindampfrückstand erwärmte man 1 h in 0.5 ml Acetanhydrid auf 70°C. Nach Abdampfen des Anhydrids i. Vak. reinigte man durch DC (E/PE 1 : 3) und erhielt 16 mg 16, farbloses Öl. — IR: OAc 1738, 1245 cm⁻¹. — MS: M⁺ —; — H₂C=C(CH₃)CH₂OAc m/e = 262.194 (75%) (ber. für C₁₇H₂₆O₂ 262.193); — AcOH 202 (26); 202 — ·H 201 (70); 201 — ·CH₃ 186 (63); C₉H₁₁⁺ 119 (90); C₈H₉⁺ 107 (92); C₇H₇⁺ 91 (95); H₃CCO⁺ 43 (100).

Heterocondylus vitalbae (DC) King et Rob.: 15 g Wurzeln lieferten ca. 1 mg 17⁸⁾ und 30 g oberirdische Teile 5 mg 8 und 10 mg 19 (E/PE 1 : 1).

Epi-9-angeloyloxy-10,11-epoxy-10,11-dihydrobrickelliol (19): Farbloses Öl. — IR: OH 3620; C=CCO₂R 1720, 1650; CH=CH₂ 920; trans-CH=CH 980 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e = 334.214 (2%) (ber. für C₂₀H₃₀O₄ 334.214); C₄H₇CO⁺ 83 (100); HO≡C(CH₃)CH=CH₂ 71 (32).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+25.7} \quad \frac{578}{+27.7} \quad \frac{546}{+32.2} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+65.7^\circ} \quad (c = 1.0, \text{CHCl}_3)$$

Hebeclinium macrophyllum (L.) DC: 50 g Wurzeln ergaben Spuren 20 und 10 mg 18⁶⁾. 35 g oberirdische Teile lieferten 20 mg 21 (E/PE 1 : 1) sowie 20 mg eines nicht getrennten Gemisches weiterer Diterpene (Summenformel u. a. C₂₀H₂₄O₃).



Hebeclinolid (21): Farbloses Öl. — IR: Lacton 1730; C=C—C=O 1670; Furan 875 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e = 328.168$ (12%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 328.167); — CH_3 313(1); — CO 300(4); $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}^{1+}$ 151.113 (ber. 151.112) (100); $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}^{1+}$ 138.104 (ber. 138.104) (42); 138 — CH_3 $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}^{1+}$ 123.081 (ber. 123.081) (38); $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}^{1+}$ 95.050 (ber. 95.050) (31).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\text{D}} = \frac{589}{-6.0} \quad \frac{578}{-6.2} \quad \frac{546}{-7.5} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-19.0^\circ} \quad (c = 1.5, \text{CHCl}_3)$$

Condylidium iresinoides (HBK) King et Rob.: 10 g Wurzeln lieferten 10 mg 22¹⁾, 3 mg 23¹⁾ und 5 mg 24¹⁾, 20 g oberirdische Teile 5 mg 22 und 15 mg eines Gemisches von 24 und 25¹⁾.

Conoclinium coelestinum (L.) DC: 16 g Wurzeln gaben 5 mg und 45 g oberirdische Teile 10 mg Sesamin.

Eupatorium perfoliatum L.: 125 g Wurzeln lieferten Spuren von 1 und 15 mg 26 (E/PE 1:3).

7-Hydroxy-7-hydro-6-dehydro-3,4(Z)- α -farnesen (26): Farbloses Öl, Sdp. 140°C (Badtemp., Kugelrohr/0.1 Torr). — IR: OH 3617; C=C 1640, 990, 985, 910 cm^{-1} . — UV (Ether): $\lambda_{\text{max}} = 278$, 268 nm. — MS: $M^+ m/e = 220.183$ (2%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ 220.183); — H_2O 202 (4); — $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ 137 (42); C_7H_9^+ 93 (95); $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CHCH}_2^+$ 69 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^{\text{D}} = \frac{589}{+15} \quad \frac{578}{+16} \quad \frac{546}{+19} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+41^\circ} \quad (c = 1.07, \text{CHCl}_3)$$

[296/76]