

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 109¹⁾

Neue Eudesman-Derivate und andere Sesquiterpene aus *Verbesina*-Arten

Ferdinand Bohlmann* und Michael Lonitz

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

Eingegangen am 18. März 1977

Die Untersuchung einiger südamerikanischer *Verbesina*-Arten ergibt neben bereits bekannten mehrere neue Sesquiterpene, deren Konstitutionen durch spektroskopische Methoden und durch einige chemische Reaktionen geklärt werden (5, 13–15, 18, 20, 22, 23, 25, 27, 29, 32, 33 und 35).

Naturally Occurring Terpene Derivatives, 109¹⁾

New Eudesmane Derivatives and other Sesquiterpenes from *Verbesina* Species

The investigation of some South American *Verbesina* species affords besides already known ones several new sesquiterpenes, their structures being elucidated by spectroscopic methods and some chemical reactions (5, 13–15, 18, 20, 22, 23, 25, 27, 29, 32, 33, and 35).

Die bisherigen Untersuchungen von Vertretern der Gattung *Verbesina* (Tribus *Heliantheae*, Fam. *Compositae*) haben noch kein klares Bild über die Verbreitung charakteristischer Verbindungstypen ergeben. Wie die übrigen Gattungen der Tribus enthalten offenbar alle Arten das weit verbreitete Pentainen 1, einige Arten Diterpene vom Kauran-Typ und andere Sesquiterpene vor allem der Eudesman-Reihe²⁾.

Auch die in Ecuador heimische *Verbesina eggersii* Hieron. enthält neben 1³⁾, Caryophyllen(2)⁴⁾, Humulen(3)⁵⁾ und Bicyclogermacren(4)⁶⁾ ein komplexes Gemisch von Eudesman-Derivaten. Hauptinhaltsstoff der Wurzeln ist eine Säure der Summenformel C₂₄H₃₂O₄. Das ¹H-NMR-Spektrum des mit Diazomethan erhaltenen Methylesters läßt erkennen, daß ein Zimtsäureester vorliegt [d δ = 6.39 und 7.66 (*J* = 16 Hz), m 7.39 (3) und m 7.53 (2)]. Auch das Massenspektrum bestätigt diese Annahme durch das Auftreten der Fragmente (M – C₆H₅CH=CHCO)⁺ und C₆H₅CH=CHCO⁺. Das dd δ = 5.53 (*J* = 2 und 2 Hz) zeigt, daß der Esterrest axial angeordnet sein muß. Entkopplungsexperimente zeigen weiter, daß ein dd(br) 2.76 (*J* = 5 und 4 Hz) mit einem dd 1.68 (*J* = 5 und 2) koppelt, letzteres wiederum koppelt mit dem dd 5.53. Weiterhin zeigt das ¹H-NMR-Spektrum,

¹⁾ 108. Mittel.: F. Bohlmann, N. Le Van und J. Pickardt, Chem. Ber. 110, 3777 (1977).

²⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, Phytochemistry 15, 1310 (1976).

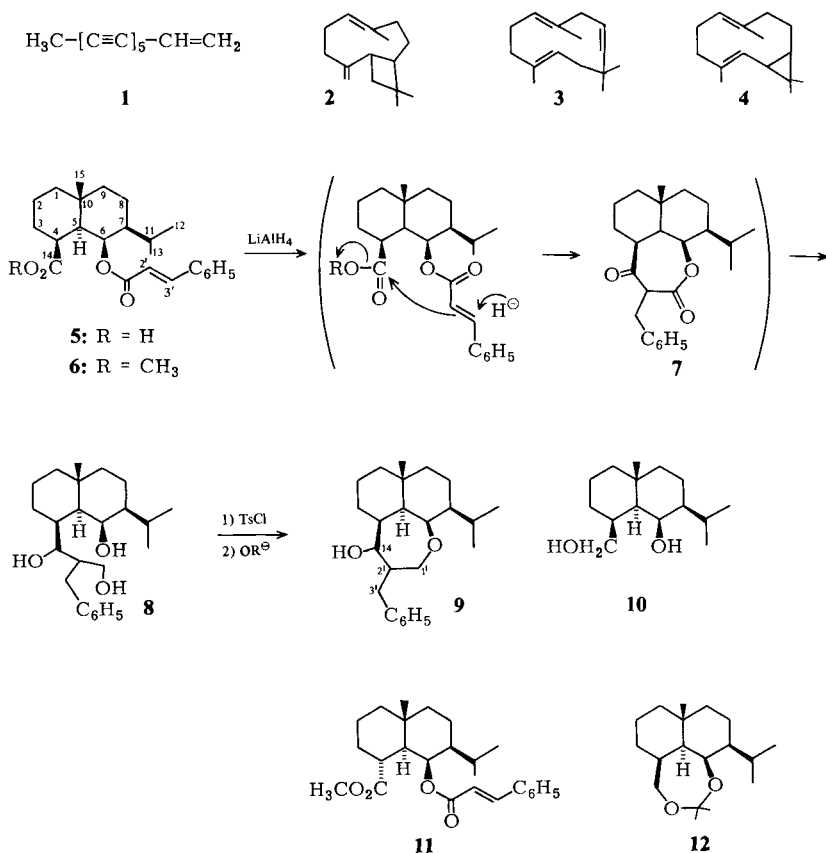
³⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und C. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London and New York 1973.

⁴⁾ N. P. Damodaran und Sukh Dev, Tetrahedron 24, 4113 (1968).

⁵⁾ D. B. Parihar und S. Dutt, Indian Soap J. 16, 123, 154 (1950).

⁶⁾ N. Shinoda und Y. Mirose, Tetrahedron Lett. 1969, 3097.

daß eine Isopropylgruppe und eine tertiäre Methylgruppe vorhanden ist. Diese Daten sind am besten vereinbar mit dem Vorliegen eines Eudesman-Derivates, bei dem in 6-Stellung eine axial angeordnete OH-Gruppe mit Zimtsäure verestert vorliegt und bei dem die axiale 4-Methylgruppe zur Carboxylgruppe oxidiert ist. Das würde jedoch erfordern, daß in dem Molekül drei axiale Substituenten, jeweils in 1,3-Stellung zueinander, an einem Decalin-Derivat angeordnet sind, das demnach zweifellos *trans*-verknüpft sein muß, da in einem *cis*-Decalin durch konformatives Umklappen die drei Reste in eine äquatoriale Position gelangen könnten. Damit vereinbar ist am besten die Konstitution **5**. Um eine derartig ungewöhnliche Konfiguration weiter abzusichern, haben wir den Methyl-ester mit Alanat reduziert. Dabei erhält man jedoch nur geringe Mengen des erwarteten Diols; hauptsächlich entsteht eine Verbindung der Summenformel $C_{24}H_{38}O_3$, die nach Tosylierung und Umsetzung mit Alkoholat ein Carbinol der Summenformel $C_{24}H_{36}O_2$ ergibt. Der Zimtsäureteil muß also noch, wenn auch in veränderter Form, vorhanden sein. Eine genaue Analyse des 1H -NMR-Spektrums läßt erkennen, daß offenbar ein Ether-Ring entstanden ist, der eine OH-Gruppe trägt. Die Signale und die beobachteten Kopplungen sind gut vereinbar mit der Konstitution **9**. Die Bildung von **9** bei der Reduktion von **6** ist verständlich, wenn man die Situation im Kalotten-Modell betrachtet. Durch

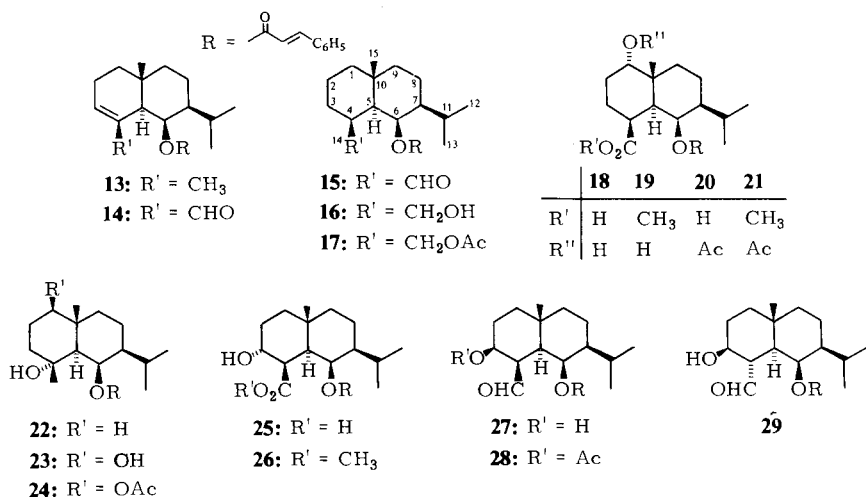


sterische Behinderung ist der Angriff am Zimtsäureester-Carbonyl sehr erschwert, so daß der primäre Angriff eines Hydrids leichter in β -Stellung erfolgen kann. Das sich so bildende Carbanion reagiert dann offenbar mit dem Estercarbonyl unter Ringschluß zu **7**, das dann weiter zu **8** reduziert wird.

Um das Diol **10** zu erhalten, ist es also sicher günstig, zunächst die Doppelbindung zu hydrieren. In der Tat liefert die Alanat-Reduktion der aus **6** erhaltenen Dihydroverbindung glatt das Diol **10**. Um die Konfiguration an C-4 weiter zu sichern, haben wir **6** mit Kalilauge in Methanol zu **11** isomerisiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** zeigt klar, daß jetzt die Estergruppe an C-4 äquatorial angeordnet ist [ddd $\delta = 2.44$ ($J = 12, 12$ und 4 Hz)]. Schließlich erhält man aus **10** glatt das Acetonid **12**, was erneut die *cis*-Stellung der O-Funktion stützt. Eines der 14-H-Atome zeigt eine W-Kopplung mit 3α -H.

Die β -Stellung der Isopropylgruppe folgt aus der unterschiedlichen Lage der Methyl-dubletts, die bei α -Stellung schwer verständlich wäre, wenn man Dreiding-Modelle betrachtet. Im übrigen ist dieses die Konfiguration aller bekannten Eudesmane. Die β -Stellung der 10-Methylgruppe ergibt sich aus der unterschiedlichen Lage des Methylsingulets bei **6** und **11**, die nur verständlich ist, wenn bei **6** die 10-Methylgruppe im Deshielding-Bereich der Methyl-estergruppe steht.

Der Wurzelextrakt enthält noch zehn weitere Eudesman-Derivate, die alle mit Zimtsäure verestert sind. Ihre Konstitutionen lassen sich nach Klärung der Probleme bei **5** eindeutig aus dem NMR- und Massenspektrum ableiten. Nach eingehenden NMR-spektroskopischen Untersuchungen und Doppelresonanzmessungen ergeben sich für die Verbindungen die Konstitutionen **13** – **15**, **18**, **20**, **22**, **23**, **25**, **27** und **29**. Die Reindarstellung dieser Verbindungen gelingt z. T. erst nach Veresterung mit Diazomethan bzw. nach Acetylierung.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14** zeigt klar, daß auch hier die O-Funktion an C-6 axial angeordnet wird. Das 6α -H gelangt in den Deshielding-Bereich der Aldehydgruppe, und das Signal wird um 0.65 ppm zu tieferen Feldern verschoben. Bei **15** ist offenbar gegenüber **6** die Konformation etwas verändert, wie man an den unterschiedlichen Lagen der Signale

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten (270 MHz, δ-Werte, TMS als innerer Standard, CDCl₃)

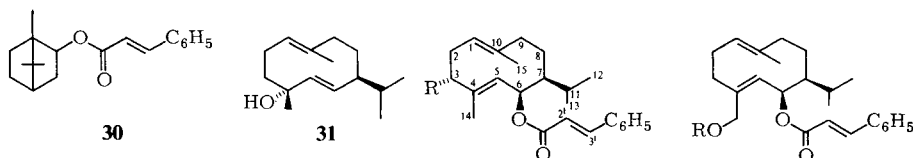
	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	12-H	13-H	14-H	15-H
6		d d d d (br) 2.15 (β)	d (br) 1.97 (β)	d d (br) 2.76	dd 1.68	dd 5.53	d 1.02	d 0.83		s 1.35
9				d (br) 1.94	dd 1.56	dd 3.87	d 0.94	d 0.92	dd 4.97	s 1.23
10				m 1.95	d (br) 1.55	dd 3.99	d 0.96	d 0.95	{ dd 4.22 dd 3.57 }	s 1.25
11			d (br) 1.99 (β)	ddd 2.44	dd 1.66	dd 5.46	d 0.90	d 0.86	—	s 1.09
12				m 1.90	m 1.5	dd 3.93	d 0.93	d 0.89	{ dd 4.18 ddd 3.30 }	s 1.29
13		m 2.0	s (br) 5.38	—	s (br) 2.12	d (br) 5.74	d 1.04	d 0.86	s (br) 1.68	s 1.14
14		{ m 2.33 m 2.43 }	m 6.68	—	s (br) 2.48	dd 6.39	d 1.00	d 0.89	s	9.47 s 1.11
15		d 2.32 (β)		d d (br) 2.61	dd 1.88	dd 5.76	d 0.99	d 0.91	s (br) 9.87	s 1.13
16				m 2.0	dd 1.56	dd 5.57	d 0.93	d 0.88	{ d (br) 3.64 dd 3.56 }	s 1.07
17				m 2.15	dd 1.62	dd 5.47	d 0.97	d 0.85	{ dd 4.34 dd 3.94 }	s 1.19
19	dd 3.46	d d d d 2.51 (2β)	d d d d 2.00 (3α)	d d (br) 2.74	dd 2.20	dd 5.58	d 1.02	d 0.82	—	s 1.35
21	dd 4.70	d d d d 2.49 (2β)	d d d d 1.86 (3α)	d d (br) 2.78	dd 2.14	dd 5.59	d 1.03	d 0.84	—	s 1.44
22				—	d 1.43	dd 5.92	d 0.92	d 0.89	s 1.19	s 1.17
24	dd 4.68	α d d d d 1.80 β m 1.64		—	d 1.43	dd 5.96	d 0.92	d 0.89	s 1.20	s 1.21
26		d d (br) 2.44 (β)	d d (br) 4.15	d (br) 2.76	dd 2.17	dd 5.51	d 1.03	d 0.84	—	s 1.33
28		{ α d (br) 1.89 β d d d d 2.16 }	d d d 4.90	d d d 2.96	dd 1.76	dd 5.59	d 0.97	d 0.85	s (br) 9.97	s 1.30
29		d d d 3.78	d d d 2.60	ddd 2.60	dd 1.67	dd 5.36	d 0.90	d 0.86	d 9.93	s 1.12

ROCOCH=CHC₆H₅; d 6.38–6.45 und d 7.65–7.70 (*J* = 16 Hz), m ≈ 7.40 (3); m ≈ 7.55 (2); CO₂CH₃; s 3.45 (6); s 3.71 (19); s 3.66 (21); s 3.45 (26) OAc; s 1.98 (17); s 2.11 (21); s 2.09 (24); s 1.98 (28) 9: 1₁-H dd 4.63; 1₂-H dd 4.38; 2-H ddd 2.80; 3-H m 3.04; Ph m 7.1–7.3 [*J* (Hz): 1₁, 1₂ = 6.5; 1₁, 2 = 7; 1₂, 2 = 6.5; 2, 15 = 10] 12: Acetonid-CH₃ s 1.33 und 1.30.

J (Hz): 1α,2β = 15; 2β = 14; 2β,3α = 12; 3α,3β = 14; 3α,4α = 4; 4α,5α = 5; 5α,6α = 6α,7α = 2; 11,12 = 11,13 = 7; 11: 3α,4β = 12; 3β,4β = 4; 4β,5α = 12; 10 und 12: 14,14 = 11.5; 4,14 = 11.5; 4,14 = 4; 12: 3α,14 = 1.15; 4α,5α = 4; 5α,6α = 2.5; 16: 4,14 = 8.5; 4,14 = 2; 14,14 = 11; 17: 4,14 = 10 und 3; 14,14 = 10.21; 1β,2α = 2; 1β,2β = 3; 2β,3β = 4.5; 3α,4α = 6.24; 1α,2α = 4.5; 1α,2β = 12; 2α,3α = 4; 2α,3β = 3.26; 2α,3β = 3.5; 3β,4α = 3.5. 28: 3α,4α = 5; 4α,5α = 4.5; 29: 2α,3α = 5; 2β,3α = 11; 3α,4β = 11; 3α,5α = 12; 4β,14 = 2.

für 4 α -, 5 α -, 6 α - und 15-H sowie an den geringfügig veränderten Kopplungen erkennen kann. Die äquatoriale Stellung der O-Funktion an C-1 bei **24** erkennt man eindeutig an den Kopplungen von 1-H mit 2-H von 12 und 4.5 Hz. Die äquatoriale Stellung der 4-OH-Gruppe bei **22–24** folgt aus der deutlichen Verschiebung des Signals für 6 α -H. Die Konfiguration an C-3 bei **26** und **28** ist wiederum aus den beobachteten Kopplungen eindeutig zu entnehmen. Bemerkenswert ist, daß bei **29** die Aldehydgruppe äquatorial angeordnet ist. Die Kopplungen für 4-H und 5-H lassen keinen anderen Schluß zu. Die relativ hohe Lage des Signals für 6 α -H ist wahrscheinlich auf die H-Brücke der Carbonylgruppe mit der 3-OH-Gruppe zurückzuführen. Dadurch wird der Deshielding-Effekt abgeschwächt.

Neben Eudesman-Derivaten liefert der Wurzelextrakt den Borneol-zimtsäureester **30**⁷⁾ und einige Germacren-Derivate, den bereits bekannten Alkohol **31**⁸⁾ sowie in kleinen Mengen drei weitere Zimtsäureester, denen aufgrund der spektroskopischen Daten und der der Acetate die Konstitutionen **32**, **33** und **35** zukommen dürften.



32: R = H

33: R = OH

34: R = OAc

35: R = H

36: R = Ac

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten von **32**, **34** und **36** (270 MHz, δ -Werte, TMS als innerer Standard, C₆D₆, 70°C)

	32	34	36
1-H	t(br) 4.93	t(br) 4.88	dd(br) 4.19
2-H	m 2.10	m 2.0–2.3	} m 2.1–2.4
3-H	m 2.40	dd(br) 5.49	
5-H	d(br) 5.14	d(br) 5.31	d(br) 5.26
6-H	d(br) 6.11	d(br) 6.11	d(br) 6.22
12-H	d 1.09	d 1.04	d 1.05
13-H	d 1.01	d 0.86	d 0.98
14-H	s(br) 1.53	s(br) 1.60	} d(br) 4.75 d(br) 4.63
15-H	s(br) 1.49	s(br) 1.52	
2'-H	d 6.51	d 6.47	d 6.48
3'-H	d 7.81	d 7.79	d 7.80
Ph	m 7.01	m 7.02	m 7.01
OAc	–	s 1.75	s 1.79

J (Hz): 1,2 = 0.5; 5,6 = 8; 11,12 = 11,13 = 7; 2,3 = 16; **33**: 2 α ,3 β = 7; 2 β ,3 β = 8; **35**: 1,2 α = 1,2 β = 7.5; 14,14 = 13.

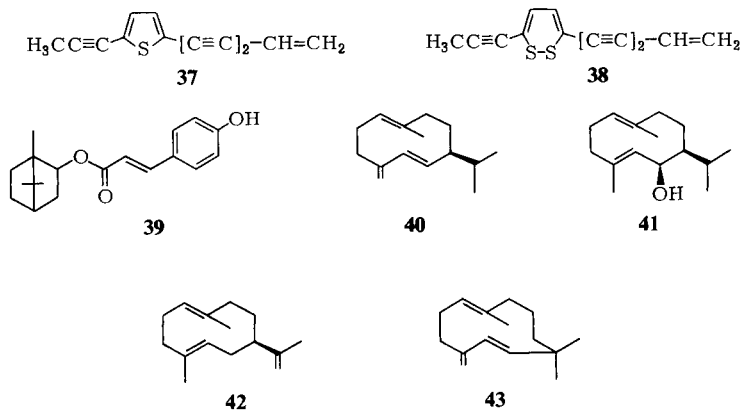
⁷⁾ T. P. Hilditch, *J. Chem. Soc.* **93**, 7 (1908).

⁸⁾ F. Bohlmann, K.-H. Knoll, C. Zdero, P. K. Mahanta, M. Grenz, A. Suwita, D. Ehlers, N. Le Van, W.-R. Abraham und A. A. Natu, *Phytochemistry* **16**, 965 (1977).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **32**, **34** und **36** (Tab. 2) sind bei Raumtemperatur sehr viel unschärfer. Die angegebenen Zuordnungen wurden durch Entkopplungen gesichert. Die 3α -Stellung der O-Funktion bei **34** ist nach Dreiding-Modellen aufgrund der beobachteten Kopplungen die wahrscheinlichere. Dafür spricht auch der Vergleich mit analogen Verbindungen⁸⁾. Die kleine Kopplung zwischen 6- und 7α -H erfordert auch hier die quasi-axiale Stellung der Zimtsäureester-Gruppierung.

Die oberirdischen Teile von *V. eggersii* enthalten ebenfalls **3**, **5**, **15**, **20**, **22**, **23**, **27**, **29**, **31**, **32**, **33**, **35** sowie Germacren D (**40**).

Die Wurzeln von *Verbesina latisquamata* Blake enthalten **37**³⁾ und **38**³⁾ sowie den Borneol-ester **39**⁹⁾, während die oberirdischen Teile **2**, Germacren D (**40**)¹⁰⁾ und den Alkohol **41**⁸⁾ enthalten.



Die Wurzeln von *V. minuticeps* Blake enthalten **1**, **2** und **39**⁹⁾, die oberirdischen Teile **2**, **40**, Linol- und Ölsäure-methylester und 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure-methylester (**51**)¹⁹⁾.

Die Wurzeln von *V. alternifolia* (L) Britt. enthalten neben **1** und **2** Germacren A (**42**)¹¹⁾ sowie die bereits bekannten Chromene **44**–**46**^{12–14)}, das Thymolderivat **47**¹⁵⁾ und den *p*-Hydroxymethylsäureester **39**⁹⁾. Die oberirdischen Teile liefern Germacren D (**40**) sowie Linolsäure und deren Methylester.

Die Wurzeln von *V. tetraptera* A. Gray enthalten ebenfalls **1**, **2**, **39** und **45** sowie **43**¹⁶⁾, **48**²⁾ und **49**¹⁷⁾, während die oberirdischen Teile neben **1**, **39** und **40** wiederum Linolsäure liefern und kleine Mengen der Benzoesäureester **50**¹⁸⁾ und **51**¹⁹⁾.

⁹⁾ Veron G. S. Box und W. R. Chan, *Phytochemistry* **14**, 583 (1975).

¹⁰⁾ K. Yoshihara, Y. Ohata, T. Sakai und Y. Hirose, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2263.

¹¹⁾ A. J. Wunkumer, W. W. Youngblood, P. H. Washecheck, T. K. B. Karns und L. S. Ciereszko, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 497.

¹²⁾ T. R. Kasturi und T. Manithomas, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2573.

¹³⁾ T. Anthonson, *Acta Chem. Scand.* **13**, 3605 (1969).

¹⁴⁾ F. Bohlmann und M. Grenz, *Chem. Ber.* **103**, 90 (1970).

¹⁵⁾ Aus *Eupatorium*-Arten isoliert, F. Bohlmann und Mitarbb., unveröffentlicht.

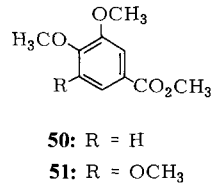
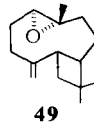
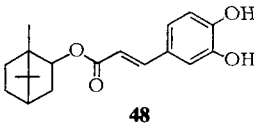
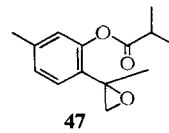
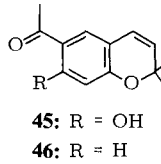
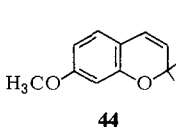
¹⁶⁾ F. Bohlmann, C. Zdero und M. Grenz, *Chem. Ber.* **107**, 3928 (1974).

¹⁷⁾ N. P. Damodaran und Sukh Dev, *Tetrahedron* **24**, 4113 (1968).

¹⁸⁾ F. Tiemann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **8**, 1123 (1875).

¹⁹⁾ F. W. Semmler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 1774 (1908).

Die Wurzeln von *V. helianthoides* Mchx. enthalten **1**, **2**, **43**–**47** und **39** und die oberirdischen Teile **40**, **46** und Linolsäure, während die Wurzeln von *V. enceloides* nur **1** und **43** lieferten.



Überblickt man die bisher aus *Verbesina* isolierten Inhaltsstoffe, so fällt auf, daß offenbar Zimtsäureester für die Gattung charakteristisch sind. Vereinzelt findet man derartige Verbindungen allerdings auch in ganz anderen Gattungen, jedoch ist hier eine ungewöhnliche Konzentrierung als Ester von Sesqui- und Monoterpenen zu beobachten. Über die chemotaxonomische Bedeutung der übrigen Verbindungstypen ist noch kein endgültiges Urteil zu fällen, da von den ca. 150 Arten noch zu wenige untersucht sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen, Herrn Dr. R. King, Smithsonian Institution, Washington, für das Pflanzenmaterial.

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9, in CCl₄. — ¹H-NMR: Bruker WH 270, δ-Werte, TMS als innerer Standard. — MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, Direkteinlaß, 70 eV. — Optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, in CHCl₃.

Die lufttrockenen Pflanzenteile extrahierte man bei Raumtemp. mit Ether/Petrolether (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch Säulenchromatographie (SC) (SiO₂, Akt.-St. II) und weiter durch Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO₂, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether/Petrolether (30–60°C) (= E/PE)-Gemische. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren.

Verbesina eggersii Hieron (von Dr. R. King in Ecuador gesammelt, Herbar Nr. 6944): Der Extrakt aus 50 g Wurzeln wurde zunächst grob durch SC aufgetrennt. Die DC der PE-Fraktion lieferte 4 mg **1**, 70 mg **2**, 8 mg **3** und 7 mg **4**. Die mit E/PE (1:3) erhaltene Fraktion ergab nach DC (E/PE 1:3) 4 mg **13**, 22 mg **30**, 33 mg **31**, 9,5 mg **32**, 10 mg **15** und 6,5 mg **14**. Die mit E/PE (1:1) eluierten Anteile lieferten nach DC (E/PE 1:1) 138 mg **22**, 200 mg **5** und 8 mg **35**, das zur Reindarstellung mit Acetanhydrid acetyliert wurde (30 min, 70°C). Die Ethereluat ergaben nach DC (E/PE 2:1) 70 mg **20**, 13 mg **29**, 5 mg **33**, 12 mg **25**, 54 mg **23**, 5 mg **18** und 93 mg **27**, wobei die Säuren **18**, **20** und **25** erst nach Veresterung mit Diazomethan und mehrfacher DC (E/PE 1:1) in Form ihrer Methyl ester rein erhalten werden konnten. Der aus **18** erhaltene Methyl ester wurde weiter durch 30 min Erwärmen mit Acetanhydrid in **21** übergeführt. **23** und **27** wurden ebenfalls analog acetyliert und als Acetate durch DC (E/PE 1:1) gereinigt.

40 g oberirdische Teile ergaben nach analoger Auftrennung 35 mg **40**, 3 mg **3**, 3 mg **32**, 1 mg Zimtsäure-methylester, 3 mg **31**, 4 mg **15**, 80 mg **5**, 30 mg **22**, 20 mg **20**, 4 mg **35**, 1.5 mg **33**, 13 mg **29**, 20 mg **27** und 28 mg **23**.

6 β -(Cinnamoyloxy)eudesman-14-säure (**5**): Farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 193°C. – IR: CO₂H 3600–2500, 1720; PhCH=CHCO₂R 1720, 1640, 1170 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 384 (2.5%); – HCO₂H 337 (7); – PhCH=CHCO⁺ 253 (2); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

50 mg **5** in 3 ml Ether veresterte man mit etherischer Diazomethanlösung. Nach DC (E/PE 1:1) erhielt man 48 mg **6**, farbloses Öl. – IR: CO₂R 1740, 1180; PhCH=CHCO₂R 1720, 1640, 1165 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 398.136 (1.5%) (ber. für C₂₅H₃₄O₄ 398.136); – HCO₂CH₃ 338 (5); – PhCH=CHCO⁺ 267 (2); – PhCH=CHCO₂H 250 (2); 250 – CH₃ 235 (11); 338 – PhCH=CHCO₂H 190 (12); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

$$[\alpha]_{24}^{24} = \frac{589}{+40} \quad \frac{578}{+42} \quad \frac{546}{+47} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+71^\circ} \quad (c = 2.1)$$

20 mg **6** in 3 ml absol. THF erwärmte man 20 min mit 50 mg LiAlH₄ zum Sieden. Nach Zersetzen mit verd. Schwefelsäure reinigte man durch DC (E/PE 1:1) und erhielt 12 mg **8**, das ohne weitere Reinigung in 0.5 ml absol. Pyridin mit 10 mg *p*-Tosylchlorid 12 h bei 0°C stehengelassen wurde. Das Reaktionsprodukt rührte man 3 h bei 30°C mit 5 mg Kalium-*tert*-butylat in 2 ml *tert*-Butylalkohol, reinigte das Reaktionsprodukt durch DC (E/PE 1:2) und erhielt 10 mg **9**, farbloses Öl. – IR: OH 3480; Ph 1600, 1500, 1460, 1370, 1280 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 356.271 (2%) (ber. für C₂₄H₃₆O₂ 356.272); – OH 339 (1); – CO 338 (4); C₇H₇⁺ 91 (100).

20 mg **6** in 5 ml Methanol hydrierte man unter Zusatz von 50 mg Pd/BaSO₄ (10proz.). Die erhaltene Dihydroverbindung erwärmte man in 5 ml absol. THF 30 min mit 50 mg LiAlH₄, zersetzte mit verd. Schwefelsäure, reinigte das Reaktionsprodukt durch DC (E/PE 1:1) und erhielt 10 mg **10**, farblose Kristalle, Schmp. 147.5°C (Ether/Petrolether). – IR: OH 3620, 3300 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 240.208 (5%) (ber. für C₁₅H₂₈O₂ 240.209); – H₂O 222 (20); 222 – H₂O 204 (10); 222 – CH₂O 192 (17); – C₆H₁₃ 155.106 (100) (ber. 155.107).

20 mg **6** in 3 ml Ethanol erwärmte man 6 h mit 1 ml 50proz. Kalilauge zum Sieden. Der Neutralteil ergab nach DC (E/PE 1:3) 8 mg **6** und 7 mg **11**, farbloses Öl. – IR: CO₂R 1730; PhCH=CHCO₂ 1710, 1635, 1180 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 398.136 (ber. für C₂₅H₃₄O₄ 398.136).

Zu 8 mg **10** in 2 ml Aceton gab man 2 mg *p*-Toluolsulfonsäure. Nach 12 h versetzte man mit Hydrogencarbonat-Lösung, reinigte das mit Ether ausgeschüttelte Produkt durch DC (E/PE 1:10) und erhielt 8 mg **12**, farbloses Öl. – IR: 1450, 1370, 1210, 1170, 1135, 1070, 1050, 980, 875 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 280.241 (8%) (ber. für C₁₈H₃₂O₂ 280.240); – CH₃ 265 (4); – CH₂O 250 (9); 280 – (CH₃)₂CO 111 (21); 250 – CH₃ 235 (19); 222 – H₂O 204 (12); 222 – C₅H₉O 137 (100).

6 β -Cinnamoyloxy-3,4-didehydroeudesman (**13**): Farbloses Öl. – IR: PhCH=CHCO₂R 1710, 1640, 1170 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 352.241 (4%) (ber. für C₂₄H₃₂O₂ 352.240); – PhCH=CHCO₂H 204 (51); 204 – CH₃ 189 (19); 204 – C₃H₇ 161 (67); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

6 β -Cinnamoyloxy-3,4-didehydroeudesman-14-al (**14**): Farbloses Öl. – IR: CHO 2720, 1690; PhCH=CHCO₂R 1720, 1640, 1170 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 366.219 (0.6%) (ber. für C₂₄H₃₀O₃ 366.220); – CO 338 (0.5); 338 – CH₃ 323 (4); – PhCH=CHCO⁺ 235 (65); – PhCH=CHCO₂H 218 (10); 218 – C₃H₇ 175 (24); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

6 β -(Cinnamoyloxy)eudesman-14-al (**15**): Farbloses Öl. – IR: CHO 2700, 1710; PhCH=CHCO₂R 1710, 1635, 1160 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 368.235 (1%) (ber. für C₂₄H₃₂O₃ 368.235); – CO 340 (1.5); – PhCH=CHCO⁺ 237 (7); 340 – PhCH=CHCO₂H 192 (70); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

$$[\alpha]_{24}^{24} = \frac{589}{+43} \quad \frac{578}{+45} \quad \frac{546}{+52} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+91^\circ} \quad (c = 0.87)$$

10 mg **15** in 3 ml Methanol reduzierte man mit 20 mg NaBH₄. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch DC (E/PE 1:1) und erhielt 8 mg **16**, das man in 1 ml Acetanhydrid 30 min auf 70°C erwärmte. Nach Abdampfen des Anhydrids reinigte man durch DC (E/PE 1:3) und erhielt 9 mg **17**, farbloses Öl. – IR: OAc 1740, 1240; PhCH=CHCO₂R 1710 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 412.261 (8%) (ber. für C₂₆H₃₆O₄ 412.261); – AcOH 352 (5); – PhCH=CHCO₂H 264 (7); 264 – AcOH 204 (81); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

6β-Cinnamoyloxy-1α-hydroxyeudesman-14-säure-methylester (**19**): Farbloses Öl. – IR: OH 3640; CO₂R 1730; PhCH=CHCO₂R 1710, 1630 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 414.240 (0.5%) (ber. für C₂₅H₃₄O₅ 414.241); – H₂O 396 (0.5); – HCO₂CH₃ 354 (4); – PhCH=CHCO⁺ 283 (6); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+49} \frac{578}{+51} \frac{546}{+57} \frac{436 \text{ nm}}{+91^\circ} \quad (c = 1.55)$$

1α-Acetoxy-6β-(cinnamoyloxy)eudesman-14-säure-methylester (**21**): Farbloses Öl. – IR: OAc 1735, 1240; CO₂R 1730; PhCH=CHCO₂R 1720, 1635, 1165 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 456.261 (0.6%) (ber. für C₂₇H₃₆O₆ 456.261); – AcOH bzw. HCO₂CH₃ 396 (4); – PhCH=CHCO⁺ 325 (3); 396 – AcOH bzw. HCO₂CH₃ 265(2); 265 – AcOH bzw. HCO₂CH₃ 205(13); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+63} \frac{578}{+66} \frac{546}{+75} \frac{436 \text{ nm}}{+126^\circ} \quad (c = 3.5)$$

6β-Cinnamoyloxy-4α-hydroxyeudesman (**22**): Farbloses Öl. – IR: OH 3540; PhCH=CHCO₂R 1700, 1635 cm⁻¹. – MS: Kein M⁺; – ·CH₃ m/e = 355 (0.5%); – H₂O 352.241 (2) (ber. für C₂₄H₃₂O₂ 352.241); – PhCH=CHCO₂H 222 (7); 352 – PhCH=CHCO₂H 204 (83); 204 – C₃H₇ 161 (80); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+19} \frac{578}{+20} \frac{546}{+23} \frac{436 \text{ nm}}{+44^\circ} \quad (c = 2.2)$$

6β-Cinnamoyloxy-1β,4α-dihydroxyeudesman (**23**): Farblose Kristalle, Schmp. 181–183°C (Ether/Petrolether). – IR: OH 3600; PhCH=CHCO₂R 1690, 1630 cm⁻¹. – MS: Kein M⁺; – ·CH₃ m/e = 371 (1%); – H₂O 368 (0.4); – PhCH=CHCO₂H 238.195 (54) (ber. für C₁₅H₂₆O₂ 238.195); 238 – H₂O 220 (18); 220 – C₃H₇ 177 (46); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-3.4} \frac{578}{-3.4} \frac{546}{-4.2} \frac{436 \text{ nm}}{-9.7^\circ} \quad (c = 1.2)$$

6β-Cinnamoyloxy-3α-hydroxyeudesman-14-säure-methylester (**26**): Farbloses Öl. – IR: OH 3630; CO₂R 1735; PhCH=CHCO₂R 1720, 1640, 1160 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 414.240 (1%) (ber. für C₂₅H₃₄O₅ 414.241); – H₂O 396 (1); – PhCH=CHCO⁺ 283 (6); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+6.8} \frac{578}{+7.8} \frac{546 \text{ nm}}{+8.2} \quad (c = 0.5)$$

6β-Cinnamoyloxy-3β-hydroxyeudesman-14-al (**27**): Farbloses Öl. – IR: OH 3560; CHO 2780, 1720; PhCH=CHCO₂R 1720, 1640 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 384.230 (2%) (ber. für C₂₄H₃₂O₄ 384.230); – H₂O 366 (1); 366 – CO 338 (12); 366 – PhCH=CHCO⁺ 235 (16); 338 – PhCH=CHCO₂H 190 (18); 190 – ·CH₃ 175 (9); 190 – ·C₃H₇ 147 (42); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+23} \frac{578}{+24} \frac{546}{+28} \frac{436 \text{ nm}}{+51^\circ} \quad (c = 3.8)$$

6 β -Cinnamoyloxy-3 β -hydroxy-4 α -eudesman-14-al (**29**): Farbloses Öl. – IR: OH 3630; CHO 2750, 1710; PhCH=CHCO₂R 1710, 1640, 1170 cm⁻¹. – MS: Kein M⁺; – CO *m/e* = 338.222 (10%) (ber. für C₂₃H₃₀O₂ 338.225); 338 – PhCH=CHCO₂H 190 (25); 190 – ·C₃H₇ 147 (62); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

$$[\alpha]_{24}^{24} = \frac{589}{-21} \frac{578}{-21} \frac{546}{-25} \frac{436 \text{ nm}}{-51^\circ} \quad (c = 0.65)$$

6 β -(Cinnamoyloxy)-6,7-dihydrogermacren C (**32**): Farbloses Öl. – IR: PhCH=CHCO₂R 1710, 1640, 1170 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* = 352.240 (1%) (ber. für C₂₄H₃₂O₂ 352.240); – PhCH=CHCO⁺ 221 (24); – PhCH=CHCO₂H 204 (34); 204 – ·CH₃ 189 (15); 204 – ·C₃H₇ 161 (44); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

$$[\alpha]_{24}^{24} = \frac{589}{-82} \frac{578}{-86} \frac{546}{-101} \frac{436 \text{ nm}}{-213^\circ} \quad (c = 0.8)$$

3 α -Acetoxy-6 β -(cinnamoyloxy)-6,7-dihydrogermacren C (**34**): Farbloses Öl. – IR: OAc 1740, 1240; PhCH=CHCO₂R 1715, 1640, 1170 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* = 410.246 (2%) (ber. für C₂₆H₃₄O₄ 410.246); – AcOH 350 (1.5); 350 – PhCH=CHCO₂H 202 (32); 202 – ·C₃H₇ 159 (60); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

$$[\alpha]_{24}^{24} = \frac{589}{-74} \frac{578}{-77} \frac{546}{-91} \frac{436 \text{ nm}}{-194^\circ} \quad (c = 0.37)$$

14-Acetoxy-6 β -(cinnamoyloxy)-6,7-dihydrogermacren C (**36**): Farbloses Öl. – IR: OAc 1740, 1240; PhCH=CHCO₂R 1715, 1640, 1170 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* = 410.246 (3%) (ber. für C₂₆H₃₄O₄ 410.246); – AcOH 350 (2); – PhCH=CHCO₂H 262 (4); 262 – H₂C=C=O 220 (7); 262 – AcOH 202 (30); 202 – ·C₃H₇ 159 (41); PhCH=CHCO⁺ 131 (100).

$$[\alpha]_{24}^{24} = \frac{589}{-74} \frac{578}{-77} \frac{546}{-91} \frac{436 \text{ nm}}{-189^\circ} \quad (c = 0.42)$$

Verbesina latisquamata Blake (von Dr. R. King in Ecuador gesammelt, Herbar Nr. 6884): 150 g Wurzeln ergaben 3 mg **37**, 2 mg **38** und 85 mg **39**, 50 g oberirdische Teile 3 mg **2**, 3 mg **40** und 9 mg **41**.

Verbesina minuticeps Blake (von Dr. R. King in Ecuador gesammelt, Herbar Nr. 6938): 95 g Wurzeln ergaben 5 mg **1**, 35 mg **2** und 150 mg **39**, 75 g oberirdische Teile 3 mg **2**, 8 mg **40**, 15 mg Linol- und Ölsäure-methylester (ca. 1:1) und 12 mg 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure-methylester (**51**).

Verbesina alternifolia (L.) Britt. (aus Samen vom Botanischen Garten Vacratot, Herbar Nr. 76/396): 200 g Wurzeln ergaben 30 mg **2**, 15 mg **42**, 1 mg **1**, 12 mg **44**, 29 mg **45**, 5 mg **46**, 8 mg **47** und 95 mg **39**. 600 g oberirdische Teile lieferten 32 mg **40**, 500 mg Linolsäure und 10 mg Linolsäure-methylester.

Verbesina tetraptera A. Gray (aus Samen vom Botanischen Garten Vacratot, Herbar Nr. 76/394): 150 g Wurzeln ergaben 30 mg **43**, 270 mg **2**, 20 mg **1**, 5.5 mg **49**, 5 mg **45**, 225 mg **39** und 10 mg **48**. 1 kg oberirdische Teile lieferten 30 mg **40**, 1 mg **1**, 400 mg Linolsäure, 5 mg **50**, 10 mg **51** und 4 mg **39**.

Verbesina helianthoides Mchx. (aus Samen vom Botanischen Garten Vacratot, Herbar Nr. 76/399): 50 g Wurzeln ergaben 1 mg **1**, 20 mg **2**, 3 mg **43**, 5 mg **44**, 17 mg **45**, 1 mg **46**, 4 mg **47** und 45 mg **39**, 100 g oberirdische Teile 11.5 mg **40**, 5 mg **46** und 30 mg Linolsäure.

Verbesina enceloides L. (Venable, Dept. of Botany, Univ. of Texas, Herbar Nr. 1396): 25 g Wurzeln ergaben Spuren von **1** und 3 mg **43**.

[95/77]