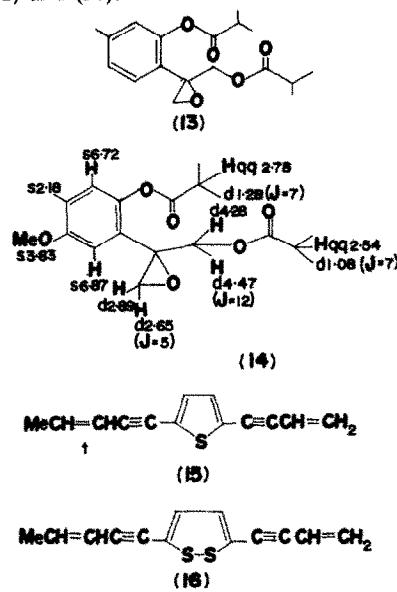
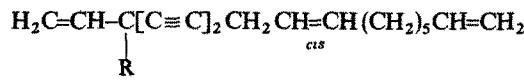


Ausserdem isoliert man die bereits bekannten Verbindungen (15) und (16):



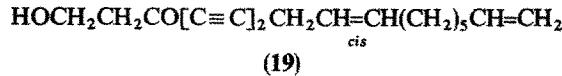
Die Inhaltsstoffe von *Hymenopappus* und *Picradeniopsis* wären vereinbar mit einer Eingruppierung in die Tribus Heliantheae zusammen mit *Helemium* und *Gaillardia*.

Schistocarpha bicolor (bisher Senecioneae) (Wurzeln) enthält (17) und (18) und die oberirdischen Teile (17) und (19). Diese Verbindungen sind charakteristisch für einige Vertreter der Tribus Heliantheae [1], so dass die von T. F. Stuessy vorgeschlagene Eingruppierung gestützt wäre [6].



(17): R=O;

(18): R=H, OH



EXPERIMENTELLES

UV. in Et_2O , Beckman DK 1; in CCl_4 , Beckman IR 9; NMR. in CCl_4 bzw. CDCl_3 Varian XL 100 bzw. Bruker WH

270, δ -Werte, TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, 70 eV, Direkteinlass. Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Et_2O Petroläther (=PÄ) 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte durch Säulenchromatographie (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch PLC (Si gel GF 254). Als Laufmittel dienten Et_2O -PÄ-Gemische. Die isolierten Substanzen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren.

Haploesthes greggii var. texana (Coul.) I. M. Johnst. 200 g Wurzeln ergaben 10 mg (2), 15 mg (1), 5 mg (5) (Et_2O -PÄ 1:10), 3 mg (4), 15 mg (6) (Et_2O -PÄ 1:3) und 8 mg (3). *Dyssodia papposa* (Vent.) Hitchc. 8 g Wurzeln lieferten 1 mg (1), 0.5 mg (7) und 0.5 mg (4). *Dyssodia acerosa* DC. 45 g Wurzeln ergaben 20 mg (8), 20 mg (1), 10 mg (11) (Et_2O -PÄ 1:20), 20 mg (4), 2 mg (10), 3 mg (9) und 20 mg (3). *Hymenopappus scabiosaeus* var. *corymbosus*. 38 g Wurzeln ergaben 0.3 mg (12) und 25 mg (13). *Picradeniopsis woodhousei* Gray. 20 g Wurzeln ergaben 0.5 mg (15), 1 mg (16) und 10 mg (14) (Et_2O -PÄ 1:10). *Schistocarpha bicolor* Less. 350 g Wurzeln lieferten 6 mg (17) und 5 mg (18); 700 g oberirdische Teile ergaben 40 mg (17) und 6 mg (19).

5-(4-*Isovaleryloxy*-but-1-inyl)-2,2'-bithienyl (5). Farbloses Öl, IR. CO_2R 1740; Thiophen 845 cm^{-1} ; UV. $\lambda_{\text{max}} = 333 \text{ nm}$ ($\epsilon = 20500$), MS: M^+ *m/e* 318.074 (4%); (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 318.075)- RCO_2H 216 (100); RCO^+ 85 (62). 5-Acetyl-2,2'-bithienyl (6). Gelblich gefärbte Kristalle, Schmp. 113°C. UV. $\lambda_{\text{max}} = 343 \text{ nm}$ ($\epsilon = 22400$); IR. C=O 1650; Thiophen 1508, 840 cm^{-1} . MS: M^+ 208.001 (82%); (ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OS}_2$ 208.002); -Me 193(100); 193 -CO 165(17). $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OS}_2$ (208.2) Ber. C 57.66 H 3.87. Gef. C 57.19 H 3.62. 5-Penta-1,3-diinyl-2,2'-bithienyl (11). Farbloses Öl, UV. $\lambda_{\text{max}} = 348 \text{ nm}$ ($\epsilon = 26200$). IR. $\text{C}\equiv\text{C}$ 2250, 2155; Thiophen 850 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 228.007 (100%); (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{S}_2$ 228.007); -H 227 (42); -SH 195 (13). 7-*Isobutyloxy*-4-methoxy-8,9-epoxythymolisobutyrat (14). Farbloses Öl, IR. Ph. OCOR 1760; COOR 1725 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 350.173 (1%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6$ 350.173); -O=C=C(Me)₂ 280(2); 280 - RCO_2H 192(100); RCO^+ 71 (95).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. B. Turner und Prof. Dr. T. Mabry, Austin, für das Pflanzenmaterial.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*, Academic Press, New York.
2. Gronovitz, S. und Ekman, R. (1961) *Ark. Kemi* 17, 90.
3. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* (im Druck).
4. Nordenstam, B. *Symposium at Reading* (1975).
5. Bohlmann, F., Niedballa U. und Schulz, J. (1969) *Chem. Ber.* 102, 864.
6. Stuessy, T. F. *Symposium at Reading* (1975).

NEUE TERPEN-INHALTSSTOFFE AUS *VERBESINA*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

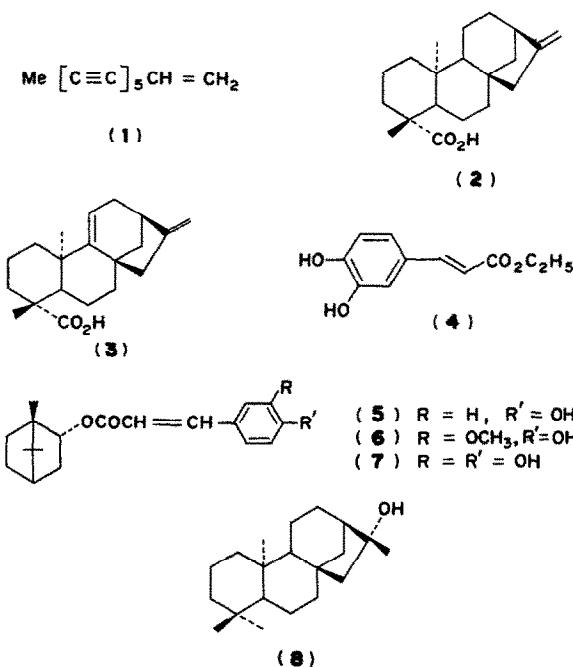
(Eingegangen 27 February 1976)

Key Word Index—*Verbesina*; Compositae; borneol caffeyl ester; diterpenes.

Pflanzen und Herkunft. *Verbesina angustifolia* (Benth.) Blake, *V. greenmannii* Urb. und *V. oncophora* Rob. et Seat.

in Mexico gesammelt, Herbar Nr. FB 75-53, 59, 80 identifiziert durch F. Ramos, Herbarium Botanical Institute University of Mexico City.

Bisherige Untersuchungen. Vier Arten enthalten Acetylenverbindungen [1], *V. caahuilensi* [2], *V. rupestris* (Urb.) Blake und *V. virginica* L. Sesquiterpen-Derivate und Borneolester [3], *V. myriocephala* Sch. Bp. ex Klatt. Rhamnoglucoronid [4].



Ergebnisse. Die Wurzeln von *V. angustifolia* enthalten das Pentainen (1) sowie die Diterpensäuren (2) und (3), während die oberirdischen Teile neben (2) und (3) Kaffeesäureäthylester (4), der als Naturstoff noch nicht bekannt ist, ergeben. Die Wurzeln von *V. greenmannii* enthalten ebenfalls (1) und die Borneolester (5) und (6) die schon aus *V. rupestris* isoliert wurden [3]. Aus den oberirdischen Teilen erhält man neben (6) einen weiteren, bisher nicht beschriebenen Ester, dem die Struktur (7) zukommen muss.

* 72. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate". 71. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* (im Druck).

Die Wurzeln von *V. oncophora* liefern wiederum (1), (2) und (3) sowie den Diterpenalkohol (8), jedoch keine Borneolester. Die bisherigen Ergebnisse lassen keine deutlichen chemotaxonomischen Aspekte erkennen, da das Vorkommen von Kauran-Derivaten sicher nicht sehr charakteristisch ist und die Borneolester nicht in allen Arten vorkommen.

EXPERIMENTELLES

NMR. Bruker WH 270, TMS als innerer Standard, δ -Werte, CDCl_3 .

IR. Beckman IR 9, CCl_4 .

MS. Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, 70 eV. Die frisch zerkleinerten Wurzeln wurden mit Et_2O extrahiert und die erhaltenen Extrakte zunächst grob an Siegel (Akt. St. II) chromatographiert. Durch PLC (Siegel, GF 254, 1 mm) wurden die einzelnen Fraktionen weiter aufgetrennt. Als Laufmittel dienten Et_2O -Petroläther (=PÄ)-Gemische.

Verbesina angustifolia. 300 g Wurzeln ergaben ca 1 mg (1), 400 mg (2) und 300 mg (3). 200 g oberirdische Teile lieferten 100 mg (2) und 70 mg (3) sowie 5 mg (4), identisch mit authentischem Material.

Verbesina greenmannii. 800 g Wurzeln ergaben 3 mg (1) und je 300 mg (5) und (6). 250 g oberirdische Teile lieferten 50 mg (5) und 20 mg (7) (Et_2O -PÄ 1:1).

Verbesina oncophora. 300 g Wurzeln ergaben ca 1 mg (1), 500 mg (2), 300 mg (3) und 100 mg (8).

Kaffeesäureborneolester (7). Farbloses Öl, *IR.* OH 3540, COOR 1710 cm^{-1} . *NMR:* δ 7.60(1) und 6.30(1) ($J = 16$ Hz); δ 7.13(1) ($J = 1.5$ Hz), *dd* 7.03(1) ($J = 8$, 1.5 Hz), δ 6.89(1) ($J = 8.5$ Hz) (Kaffeesäureester); *d(br)* 5.00(1) ($J = 9$ Hz); m 2.41(1), m 2.03(1), m 1.75(2) m 1.30(2), *dd* 1.04(1) ($J = 14$, 3.5 Hz), δ 0.94, 0.90, 0.88 (je 3) (Bornylrest). *MS:* M^+ m/e 316.167 (15%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 316.167); $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH CO}^+$ 163(100).

$$[\alpha]_{D}^{24} = -19.8 \quad -19.9 \quad -22.3 \quad -34.4^\circ \quad (\text{CHCl}_3, c = 0.6)$$

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

REFERENCES

- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*, Academic Press, New York.
- Guerrero, C., Martinez, M., Diaz, E., Romo de Vivar, A. (1975) *Rev. Latinoamer. Quim.* 6, 53.
- Vernon, G. S. Box und Chan, W. (1975) *Phytochemistry* 14, 583.
- Wagner, H., Iyengar, M. A., Seligmann, O., Herz, W. (1974) *Phytochemistry* 13, 493.

ANTITUMOUR AND ANTIBIOTIC PRINCIPLES OF *ANNONA SENEGALENSIS*

E. KAYODE ADESOGAN* and JAMES I. DURODOLA†

* Department of Chemistry, University of Ibadan, Ibadan, Nigeria; † Department of Surgery (Oncology Unit), University of Ibadan, Ibadan, Nigeria

(Received 2 January 1976)

Key Word Index—*Annona senegalensis*; Anonaceae; kaur-16,19-oic acid, kauran-16 α -ol, methyl kauran-19-al-17-oate, methyl hydrogen kauran-17,19-oate; methyl 19-norkauran-4 α -ol-17-oate.

Annona senegalensis is a shrub common in the savan-

nah regions of West Africa. Chemical studies have been