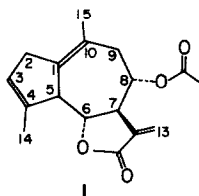


Arten ist relativ problematisch. Frühere Untersuchungen haben bereits gezeigt [1], daß die Abgrenzungen zu *Pentzia* schwierig sind. Die in Natal heimische *M. zuurbergensis* enthält keine Polyine, die für die europäischen Vertreter charakteristisch sind [2]. Die oberirdischen Teile liefern jedoch ein neues Guajanolid, das wir Zuurbergenin genannt haben. Das Massenspektrum liefert die Summenformel  $C_{17}H_{20}O_4$ , während das IR- und  $^1H$ -NMR-Spektrum erkennen lassen, daß es sich um ein Methylenlacton handelt, das noch eine O-Acetat-Gruppe enthält. Eigehende  $^1H$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen führen zu der Konstitution 1, wobei durch systematische Entkoppelungen alle Zuordnungen überprüft wurden. Auch die Konfiguration dürfte gesichert sein.



Bei 1 handelt es sich um ein Anhydrocumambrin-A. z. B. aus *Artemisia*-Arten isoliert wurde [3].

87. Mitt. aus der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate",  
86. Mitt. F. Bohlmann, M. Grenz und C. Zdero, vorstehend.

## EXPERIMENTIELLES

Die lufttrockenen Pflanzenteile wurden grob zerkleinert, mit Ether-Petrol (bgr 30–60°) bei RT extrahiert und der Extrakt durch Säulenchromatographie (Si gel, Akt. St. II) und DC (Si gel, GF 254) aufgetrennt. Als Laufmittel dienten Ether-Petrol (=E-PE)-Gemische. Aus 300 g oberirdischen Teile erhielt man 5 mg 1 (E-PE 1:3). Acetylenverbindungen konnten weder hier noch aus dem Wurzelextrakt (150 g) isoliert werden.

**Zuurbergenin (1).** Farblose Kristalle aus Ether-Petrol Schmp. 176°C. IR: Methylenlacton 1770, 1660; OAc 1745, 1260  $cm^{-1}$ . MS:  $M^+$   $m/e$  288.135 (14%) (ber. für  $C_{17}H_{20}O_4$  288, 136); – AcOH 228 (100); 228 – Me 213 (67);  $MeCO^+$  43 (95) (Varian – MAT 711, 70 eV).

$$[\alpha]_{22}^{25} = \frac{589 \ 578 \ 546 \ 436 \ 365 \text{ nm}}{+92 + 94 + 105 + 182 + 300^{\circ}} (c = 0,17, CHCl_3)$$

**Anerkennung**—Frau Dr. O. Hilliard, Univ. of Natal, danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

## LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Zdero, C. *Tetrahedron Letters* (1972) 621, sowie unveröffentlichte Ergebnisse.
2. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
3. Irvin, M. A. und Geissman, T. A. (1969), *Phytochemistry* 8, 305.

Tabelle  $^1H$ -NMR-Daten ( $CDCl_3$ , 270 MHz, TMS als innerer Standard,  $\delta$ -Werte)

		$J$ (Hz)				$J$ (Hz)	
2-H	<i>m</i>	2.97	1,14 = 1.5	9 $\alpha$ -H	<i>dd(br)</i>	2.50	7,8 = 10
3-H	<i>s(br)</i>	5.55	1,15 = 1.5	9 $\beta$ -H	<i>dd</i>	2.29	7,13 = 3
5-H	<i>d(br)</i>	3.36	2,14 = 1.5	13-H	<i>d</i>	6.16	8,9 $\alpha$ = 10
6-H	<i>dd</i>	3.69	4,15 = 1.5	13'-H	<i>d</i>	5.57	8,9 $\beta$ = 2.5
7-H	<i>dddd</i>	3.14	5,6 = 10	14-H	<i>dt</i>	1.94	9 $\alpha$ ,9 $\beta$ = 13
8-H	<i>ddd</i>	4.85	6,7 = 10	15-H	<i>dt</i>	1.76	

## EIN NEUES *CIS,CIS*-GERMACROLID AUS *CHRYSANTHEMUM POTERIIFOLIUM*

FERDINAND BOHLMANN und DOROTHEA EHLERS

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135 W. Germany

(Received 28 July 1976)

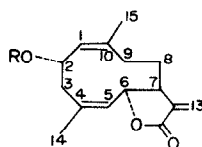
**Key Word Index**—*Chrysanthemum poteriifolium*; Compositae; new *cis,cis*-germacrolide.

**Pflanzen und Herkunft.** *Chrysanthemum poteriifolium* (Ledeb.) Bornm., aus Samen vom Botanischen Garten Berlin-Dahlem angezogen (Herbar. IOC T.U. Berlin).

Kürzlich haben wir über das erste *cis,cis*-Germacrolid

aus einer *Anthemis*-Art berichtet [1]. Die oberirdischen Teile der bisher noch nicht untersuchten *Chrysanthemum poteriifolium* liefern einen weiteren derartigen Vertreter. Wieder ist das  $^1H$ -NMR-Spektrum bei 30° nicht inter-

pretierbar, da bedingt durch die Flexibilität des *cis,cis*-Cyclodecadiens ein Gemisch verschiedener Konformationen vorliegt. Jedoch wird auch hier das Spektrum bei erhöhter Temperatur in Deuteriobenzol sehr viel schärfer strukturiert. Durch Entkoppelungsexperimente, auch unter Zusatz von  $\text{Eu(fod)}_3$ , beim Acetat des Naturstoffs läßt sich die Konstitution und Konfiguration klären. Alle Daten sind am besten vereinbar mit dem Vorliegen des Lactons 1.



1: R=H  
2: R=Ac

### EXPERIMENTIELLES

IR. Beckman IR 9, in  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H-NMR}$ : Varian XL 100,  $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung 70 eV, Direkteinlaß. 1 kg frisch zerkleinerte oberirdische Pflanzenteile extrahierte man mit E-PE (1:2) und trennte den erhalten Extrakt nach Abtrennen methanolunlöslicher gesättigter Kohlenwasserstoffe zunächst durch Säulenchromatographie (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten E-PE-Gemische. Mit PE erhielt man 50 mg  $\alpha$ -Farnesen und 50 mg Caryophyllen sowie mit E-PE 1:1 120 mg 1.

*cis,cis*-2 $\alpha$ -Hydroxycostunolid (1). Zähes, farbloses Öl, IR: OH 3620;  $\gamma$ -Methylenlacton 1770, 1660  $\text{cm}^{-1}$ . 100 mg 1 in

Table 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten für 2 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS als innerer Standard,  $\delta$ -Werte)

	30°	120°	$\Delta\tau$	$J(\text{Hz})$
1 -H	<i>d(br)</i>	4.60	0.13	1.2 ~ 5
2 $\beta$ -H	<i>ddd</i>	6.20	0.41	1.15 ~ 1
3 $\alpha$ -H	<i>m</i>	1.5-2.2	—	2.3 $\alpha$ = 10
3 $\beta$ -H	<i>m</i>	2.65	0.19	2.3 $\beta$ ~ 3
5 -H	<i>d(br)</i>	4.60	0.18	3 $\alpha$ ,3 $\beta$ ~ 13
6 $\beta$ -H <i>t(br)</i> 5.20	<i>dd</i>	5.17	0.48	5.6 $\beta$ = 10
7 $\alpha$ -H	<i>dddd</i>	2.75	0.37	6 $\beta$ ,7 $\alpha$ = 9
8,9-H	<i>m</i>	1.5-2.2	—	7 $\alpha$ ,8 ~ 10
13-H <i>s(br)</i> 6.40	<i>dd</i>	6.35	0.76	7 $\alpha$ ,8' = 3
13'-H <i>s(br)</i> 5.63	<i>dd</i>	5.64	0.38	7 $\alpha$ ,13 = 3
14-H	<i>s(br)</i>	1.32	0.16	7 $\alpha$ ,13' = 3
15-H	<i>d</i>	1.45	0.09	13,13' = 1.5
OAc s 1-61	<i>s</i>	1.69	0.18	

\* Alle nicht angegebenen Signale sind sehr breite Multipletts.

† Nach Zusatz von ~0.1 äquivalenten  $\text{Eu(fod)}_3$ .

Neben 1 isoliert man  $\alpha$ -Farnesen und Caryophyllen.

0.5 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  und 0.1 ml absol. Pyridin und 10 mg 4-Pyrrolidinopyridin [2] erwärmte man 30 min auf 60°. Nach Zugabe von Ether wurde neutralgewaschen und der Eindampfrückstand durch DC (E-PE 3:7) gereinigt. Man erhielt 100 mg 2, farbloses Öl, IR: OAc 1750, 1240;  $\gamma$ -Methylenlacton 1770, 1660  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 290. 153 (2,5%) (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4$  290.152);  $-\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  248 (10);  $-\text{AcOH}$  230 (74); 230-Me 215 (27);  $\text{MeCO}^+$  43 (100).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

### LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1975) *Chem. Ber.* **108**, 1902.
2. Steglich, W. und Höfle, G. (1969) *Angew. Chem.* **81**, 1001.

85. Mitt. aus der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate".

84. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C., vorstehend.

*Phytochemistry*, 1977, Vol 16, pp 138-139. Pergamon Press. Printed in England

## POLYPHENOLS AND TRITERPENOIDS OF *EUGENIA GUSTAVIOIDES* WOOD

YOSHIKAZU YAZAKI

Division of Building Research, CSIRO, Melbourne, Australia

(Received 7 July 1976)

**Key Word Index**—*Eugenia gustavioides*; Myrtaceae; wood extractives; polyphenols, triterpenoids; ellagic acid; maslinic acid.

Difficulties are encountered in gluing *Eugenia gustavioides* F. M. Bail (grey satinash or watergum) during the manufacture of plywood [1]. This investigation was undertaken to identify the components responsible. Ellagic acid was isolated as the major polyphenol and maslinic acid, two unknown triterpene acids (1, 2) and probably tirucallos (8) were also present in MeOH extractives. Ellagic acid was identified by comparison with an authentic sample and maslinic acid by comparison of its physical and spectral data with published data [2,3].

IR, NMR and MS data indicated that the two unknown triterpene acids belong to the olean-12-en-28-

oic acid series but have different hydroxyl substitutions in rings A and B [4-6]. TLC, GLC and IR revealed that unknown 1 was very similar to arjunolic acid. Furthermore, the MS data of the monomethyl ester showed the same fragments as those of methyl arjunolate. The most common hydroxy substitution in triols of this series seems to be in the C-2, C-3 and C-23 position but unknown compound 1 was not identical with any known compounds, e.g. arjunolic acid, bayogenin, or the methyl ester with methyl 2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ , 23-trihydroxy olean-12-en-28-oate [7].

The NMR spectrum of unknown 2 showed signals