

NEUE SESQUITERPENLACTONE UND ANDERE INHALTSSTOFFE AUS VERTRETERN DER *EUPATORIUM*-GRUPPE*

FERDINAND BOHLMANN, PRADIP KUMAR MAHANTA, ALBERT SUWITA, ANTOINETTE SUWITA, ARVIND ANANT
NATU, CHRISTA ZDERO, WOLFGANG DORNER, DOROTHEA EHLERS und MICHAEL GRENZ

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

(Eingegangen 29 April 1977)

Key Word Index—*Eupatorium*; *Ageratina*; *Sclerolepis*; Compositae; new germacrolides; new guaianolides; new thymol derivatives; new *p*-hydroxyacetophenone derivatives.

Abstract—The investigation of twelve further species of the *Eupatorium* complex affords four new germacrolides and seven guaianolides together with new thymol and *p*-hydroxyacetophenone derivatives. The structures of these compounds have been elucidated by spectroscopic methods. Chemotaxonomic aspects of these findings are briefly discussed.

EINLEITUNG

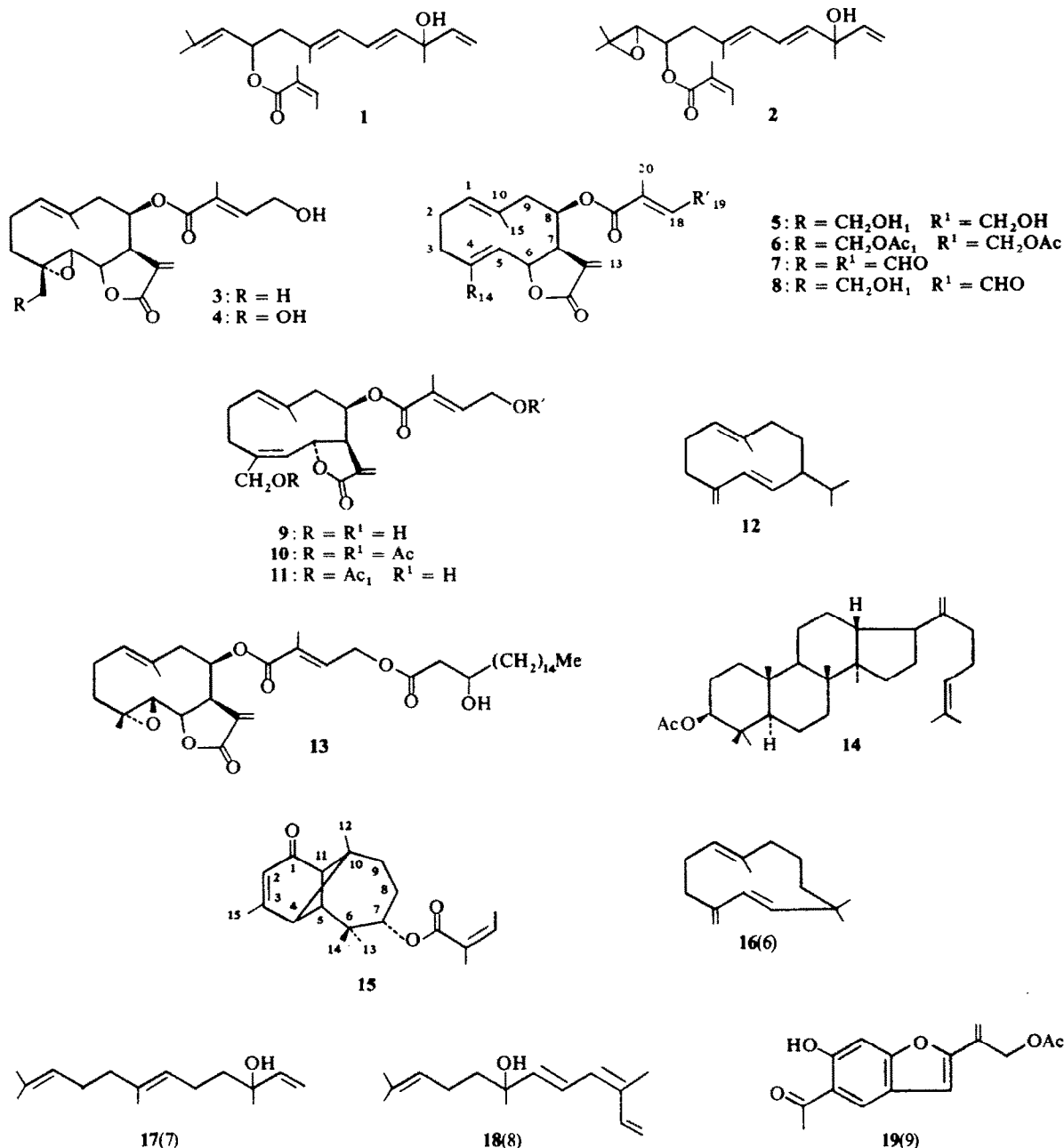
Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der eingehenden Untersuchung von Vertretern der großen *Eupatorium*-Gruppe, die neuerdings in viele Einzelgattungen aufgeteilt wird [1]. Die bisherigen Untersuchungen haben bereits gewisse Ansatzpunkte erkennen lassen, welche Verbindungstypen hier als charakteristisch angesehen werden können [2–4]. Jedoch sind die Ergebnisse noch keineswegs sehr klar, da viele Überschneidungen hinsichtlich des Vorkommens bestimmter Substanzen zu beobachten sind. Bisher hat man aus dieser Gruppe vor allem *p*-Hydroxyacetophenon- und Thymol-Derivate [2] sowie Flavone [2, 4] isoliert. Außerdem kommen hier zahlreiche Sesquiterpenlactone, meistens Germacrolide, vor. Jedoch findet man auch viele andere Sesquiterpene und in einigen Fällen auch Diterpene [3, 6], die jedoch in anderen Tribus sehr viel verbreiteter sind. Es erscheint uns daher angebracht, möglichst viele weitere Vertreter auf ihre Inhaltsstoffe zu untersuchen. Im Folgenden werden vor allem die Ergebnisse von Arten der eigentlichen Gattung *Eupatorium* wiedergegeben.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die neu untersuchten Arten gliedern sich in zwei Gruppen, von denen eine Sesquiterpenlactone und die andere *p*-Hydroxyacetophenon- und Thymol-Derivate enthält. Zur ersten Gruppe gehört *Eupatorium mohrii* Greene. Die Wurzeln liefern die bereits aus *Brickellia*-Arten isolierte Nerolidol-Derivate 1 und 2. Die oberirdischen Teile enthalten dagegen vier Sesquiterpenlactone, von denen offensichtlich zwei noch nicht bekannt sind. Erst nach mehrfacher dünnschichtchromatographischer Trennung lassen sich die Methylenlactone voneinander trennen. Die beiden Epoxide 3 und 4 sind schon früher isoliert worden [3a]. Die beiden anderen Lactone sind offenbar nahe verwandt mit 4. Wiederum handelt es

sich um γ -Hydroxytiglinsäureester, es fehlt jedoch die Epoxid-Gruppe. Eine eingehende NMR-spektroskopische Untersuchung führt zu den Konstitutionen 5 und 9, die sich nur durch die Konfiguration der 4,5-Doppelbindung unterscheiden. Wie in ähnlichen Fällen [3a, 4], ändert sich beim Vorliegen eines *cis*, *trans*-Germacrolids die Konformation der C-Atome 5, 6 und 7 sehr stark, sodass die Kopplungen für die entsprechenden Wasserstoffe charakteristisch verändert werden. Das gilt besonders für Kopplung $J_{6\beta, 7\alpha}$, die nahezu verschwindet. Beide Lactone wurden zusätzlich noch acetyliert, was die NMR-spektroskopischen Schlussfolgerungen erhärtet. Die Stellung der CH_2OH -Gruppe bis 5 lässt sich weiterhin durch Oxydation zum Dialdehyd 7 eindeutig klären. Dabei erhält man auch den Monoaldehyd 8. Die Stellung der OH-Gruppe an C-15 beim Lacton 9 folgt aus der Verschiebung des Signals für 5-H im Vergleich zu der im entsprechenden Lacton mit einer Methylgruppe an C-4 [4b]. Im Deuteriobenzol beträgt die Tieffeldverschiebung dieses Signals 0.3 ppm, während das Signal für 1-H nur um 0.05 ppm verschoben wird. Auch die Untersuchung der oberirdischen Teile von *E. hyssopifolium* L., die schon früher untersucht wurden [3a], liefert neben den bereits isolierten Lactonen 3, 4 und 13 Germacren D (12) sowie die Lactone 5 und 9 und ein weiteres Methylenlacton. Die spektroskopischen Daten führen zu der Konstitution 11. Für die Stellung der Acetoxygruppe an C-15 spricht wiederum die beobachtete Verschiebung des Signals für 5-H. Die ^1H -NMR-Daten der neuen Germacrolide sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Wurzeln von *E. hyssopifolium* liefern Dammdienylacetat (14), 1 und ein weiteres 1-Oxolongipinen-Derivat, dem die Konstitution 15 zukommen muss (s. Tabelle 2). Derartige Verbindungen kommen vor allem in *Stevia*-Arten vor [5]. Die Wurzeln von *E. perfoliatum* L. enthalten Isohumulen (16), die Sesquiterpenalkohole 17 und 18 und das Euparin-Derivat 19. Die oberirdischen Teile liefern kleine Mengen von zwei sehr trennbaren Lactonen, die sich in den Summenformeln nur um zwei H-Atome unterscheiden. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen, dass ein Methylenlacton und das entsprechende Dihydro-

*114. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate'; 113. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* 16, 1583.



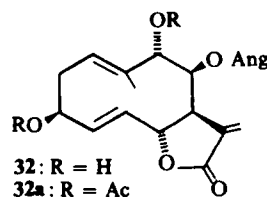
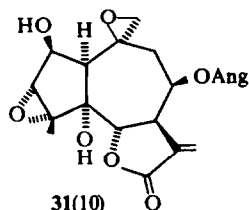
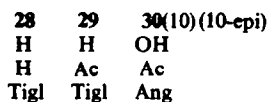
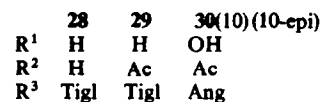
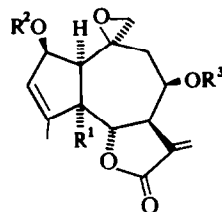
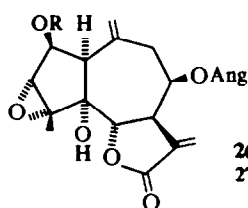
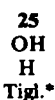
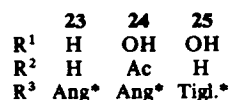
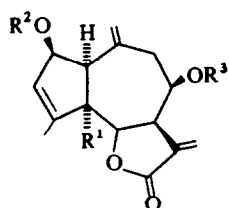
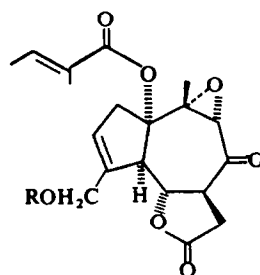
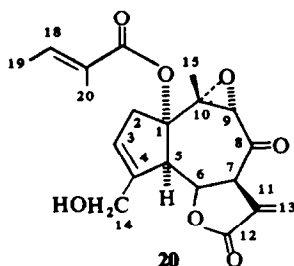
produkt vorliegen. Letzteres wurde erst nach Acetylierung rein erhalten. Eingehende Entkopplungsexperimente führen schliesslich zu den Konstitutionen **20** und **22**. Für die α -Stellung der O-Funktion an den C-Atomen **1,9** und **10** spricht die tiefe Lage des Signals für das 2α -H, obwohl hier keine sichere Aussage gemacht werden kann. Für ein 6,7-Lacton bei **20** und **21** spricht die tiefe Lage des Signals für 9-H, die bei einem 7,8-Lacton nicht zu erwarten wäre. Die β -Stellung der Methylgruppe bei **21** lässt sich aus der beobachteten Kopplungskonstanten für $J_{11,12}$ schliessen, da bei α -ständiger Methylgruppe eine Kopplung von ca 10 Hz zu erwarten wäre. Wir möchten **20** Euperfolid nennen.

Auch die Wurzeln von *E. rotundifolium* L. ssp. *ovatum* (Bigel) Montg. et Faibr. enthalten **16**. Die oberirdischen Teile ergeben jedoch ein komplexes Gemisch von Guajanoliden, das schwer trennbar ist, sowie ein Germacrolid. Die Lactone **26**, **30** und **31** sind bereits aus *E. rotundifolium* L. isoliert [10] und das Acetat **27** ist aus **26** hergestellt worden. Systematische NMR-spektroskopische Untersuchungen der übrigen Substanzen sowie eingehende Entkopplungsexperimente führen zu den Konstitutionen **23–25**, **28** und **32**. Die Stellung der O-Funktionen bei **32** folgt aus den beobachteten Kopplungen und Doppelresonanzexperimenten. Das olefinische H an C-1 koppelt mit zwei vicinalen Wasserstoffen,

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von 5–11 (δ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard, 270 MHz, CDCl_3)

	5	6	7	8	9	10	11
1-H	<i>t</i> (br) 4.96	<i>t</i> (br) 5.02	<i>m</i> 5.12	<i>dd</i> (br) 5.00	<i>d</i> (br) 5.25	<i>d</i> (br) 5.20	<i>dd</i> 5.24
2 β -H	<i>dddd</i> 2.03		<i>m</i> 2.3	<i>dddd</i> 2.02	<i>m</i> 2.10	<i>m</i> 2.10	<i>m</i> 2.10
3 β -H	<i>ddd</i> 2.55	<i>ddd</i> 2.60	<i>m</i> 3.13	<i>ddd</i> 2.57	<i>m</i> 2.43	<i>m</i> 2.45	<i>m</i> 2.45
5-H	<i>d</i> (br) 4.86	<i>d</i> (br) 4.97	<i>d</i> (br) 5.90	<i>d</i> (br) 4.85	<i>d</i> (br) 5.28	<i>d</i> (br) 5.21	<i>d</i> (br) 5.24
6-H	<i>dd</i> 5.59	<i>dd</i> 5.19	<i>dd</i> 5.60	<i>dd</i> 5.55	<i>d</i> (br) 5.50	<i>d</i> (br) 5.45	<i>d</i> (br) 5.44
7-H	<i>ddd</i> (br) 2.93	<i>ddd</i> (br) 2.95	<i>ddd</i> (br) 3.01	<i>ddd</i> (br) 2.90	<i>s</i> (br) 2.99	<i>s</i> (br) 3.00	<i>s</i> (br) 3.00
8-H	<i>d</i> (br) 5.80	<i>d</i> (br) 5.82	<i>d</i> (br) 5.93	<i>d</i> (br) 5.86	<i>d</i> (br) 5.25	<i>d</i> (br) 5.24	<i>m</i> 5.25
9-H	<i>dd</i> 2.85	<i>dd</i> 2.88	<i>dd</i> 2.90	<i>dd</i> 2.89	<i>dd</i> 2.70	<i>dd</i> 2.73	<i>dd</i> 2.73
9'-H	<i>dd</i> 2.35	<i>dd</i> 2.37	<i>dd</i> 2.42	<i>dd</i> 2.41	<i>dd</i> 2.43	<i>dd</i> 2.47	<i>dd</i> 2.47
13-H	<i>d</i> 6.29	<i>d</i> 6.32	<i>d</i> 6.40	<i>d</i> 6.32	<i>d</i> 6.36	<i>d</i> 6.39	<i>d</i> 6.38
13'-H	<i>d</i> 5.64	<i>d</i> 5.62	<i>d</i> 5.70	<i>d</i> 5.61	<i>d</i> 5.79	<i>d</i> 5.79	<i>d</i> 5.79
14-H	<i>d</i> 4.36			<i>d</i> 4.35	<i>s</i> (br) 4.13	<i>s</i> (br) 4.55	<i>s</i> (br) 4.58
14'-H	<i>d</i> 4.14	<i>s</i> (br) 4.67	<i>s</i> (br) 10.07	<i>d</i> 4.21			
15-H	<i>s</i> (br) 1.45	<i>s</i> (br) 1.43	<i>s</i> (br) 1.20	<i>s</i> (br) 1.42	<i>s</i> (br) 1.76	<i>s</i> (br) 1.77	<i>s</i> (br) 1.77
18-H	<i>tq</i> 6.75	<i>tq</i> 6.70	<i>dq</i> 6.70	<i>dq</i> 6.78	<i>tq</i> 6.80	<i>tq</i> 6.72	<i>tq</i> 6.81
19-H	<i>d</i> (br) 4.35	<i>dq</i> 4.75	<i>d</i> 10.17	<i>d</i> 10.18	<i>d</i> (br) 4.34	<i>dq</i> 4.73	<i>dq</i> 4.36
20-H	<i>dt</i> 1.81	<i>dt</i> 1.88	<i>d</i> 2.30	<i>d</i> 2.31	<i>dt</i> 1.80	<i>dt</i> 1.86	<i>dt</i> 1.86
OAc	—	<i>s</i> 2.11	—	—	—	<i>s</i> 2.11	<i>s</i> 2.11
	—	<i>s</i> 2.11	—	—	—	<i>s</i> 2.11	—

$J(\text{Hz})$ (5–8): 1,2 = 8; 2 α ,2 β = 12; 2 β ,3 α = 10; 3 α ,3 β = 11; 3 β ,2 α = 3; 5,6 = 10; 6,7 = 9; 7,13 = 3; 8,9 = 5; 8,9' = 2; 9,9' = 15; 14,14' = 14; 18,19 = 7; 18,20 = 1.5; 19,20 = 1.5. 9–11: 5,6 = 10; 6,7 ~ 1; 7,8 = 8,9 ~ 1-2.



*Hier und im Folgenden bedeutet: Ang = COC(Me) = CHMe(*cis*); Tigl = *trans*; iBü = COCH(Me)₂; MeBü = COCH(Me)C₂H₅

Tabelle 2. ^1H -NMR-Daten für 15 (270 MHz, CDCl_3 , δ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard)

2-H <i>ddq</i>	5.78	13-H <i>s</i>	1.01
4-H <i>d(br)</i>	2.72	14-H <i>s</i>	0.95
5-H <i>s(br)</i>	2.22	15-H <i>d</i>	2.05
7-H <i>dd</i>	4.81	18-H <i>qq</i>	6.09
11-H <i>d(br)</i>	2.84	19-H <i>dq</i>	2.03
12-H <i>s</i>	1.07	20-H <i>dq</i>	1.93

$J(\text{Hz})$: 2,15 = 1.5; 4,11 = 6; 7 β ,8 α = 10; 7 β ,8 β = 1; 18,19 = 7; 18,20 = 19,20 = 1.

die jeweils vicinal mit einem weiteren Proton koppeln ($J = 3,3$). Dieses Proton muss daher dem 3-H zukommen, dessen Lage nach Acetylierung deutlich zu tieferen Feldern verschoben wird. Modellbetrachtungen zeigen, dass diese O-Funktion an C-3 β -ständig angeordnet ist. Analog folgt aus den chemischen Verschiebungen und den beobachteten Kopplungen die 8 β -Stellung der Angeloyloxy- und die 9 α -Stellung der OH-Gruppe. Wiederum wird im Spektrum des Diacetats das Signal für das 9 α -H zu tieferen Feldern verschoben. Die als Inhaltsstoffe von *E. rotundifolium* L. beschriebenen Chlorhydrine [10] konnten wir nicht isolieren. Es bleibt zu klären, ob diese Verbindungen nicht bei der Aufarbeitung entstanden sind. Für die für 32 angegebene Konfiguration sprechen die beobachteten Kopplungskonstanten. Dreiding-Modelle zeigen, daß bei 32 bzw. 33 die Winkel zwischen 7- und 8-H nahezu 90° und zwischen 8- und 9-H ca 70° betragen, was mit den entsprechenden Kopplungen gut in Einklang steht. 23 ist eine biogenetische Vorstufe von Eupatundin, wir möchten daher den Grundkörper ohne die O-Funktion an C-8 Preeupatundin nennen.

Wir haben weiterhin mehrere Arten, die zur zweiten Gruppe gerechnet werden können, insbesondere weitere

Tabelle 3. ^1H -NMR-Daten von 20–22 (270 MHz, δ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard)

	20	21	22
2 α -H	<i>dd</i> 3.36	<i>dd</i> 3.33	<i>dd</i> 3.18
2 β -H	<i>d</i> 2.49	<i>d</i> 2.45	<i>d</i> 2.32
3-H	<i>d</i> 5.72	<i>d</i> 5.46	<i>d</i> 5.47
5 α -H	<i>d</i> 3.42	<i>d</i> 3.40	<i>d</i> 3.40
6 β -H	<i>dd</i> 4.12	<i>dd</i> 4.37	<i>dd</i> 4.38
7 α -H	<i>ddd</i> 3.10	<i>dd</i> 2.64	<i>dd</i> 2.62
9-H	<i>s</i> 3.48	<i>s</i> 3.45	<i>s</i> 3.49
11-H	—	<i>dq</i> 2.81	<i>dq</i> 2.79
13-H	<i>d</i> 6.24	<i>d</i> 1.15	<i>d</i> 1.13
13'-H	<i>d</i> 5.52		
14-H	<i>d</i> 4.52 <i>d</i> 4.34	<i>d</i> 4.42 <i>d</i> 4.30	<i>s</i> 5.09
15-H	1.80	1.81	<i>s</i> 1.80
18-H	<i>qq</i> 6.72	<i>qq</i> 6.76	<i>qq</i> 6.78
19-H	<i>dq</i> 1.76	<i>d(br)</i> 1.79	<i>d(br)</i> 1.80
20-H	<i>dq</i> 1.73	<i>s(br)</i> 1.77	<i>s(br)</i> 1.78
OAc	—	—	<i>s</i> 1.99

$J(\text{Hz})$: 2 α ,2 β = 15; 2 α ,3 = 6; 5,6 = 11; 6,7 = 10; 7,13 = 3; 18,19 = 7; 14,14' = 10; 18,20 = 19,20 = 1; bei 21 und 22: 7,11 = 7; 11,13 = 7.

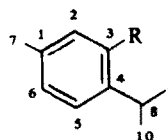
Ageratina-Arten und *Sclerolepis uniflora* untersucht. Die isolierten Thymol- und *p*-Hydroxyacetophenon-Derivate sind im Schema zusammengestellt. Die meisten Verbindungen sind schon früher aus Vertretern der Tribus *Eupatorieae* isoliert worden. Die Konstitutionen der neuen Verbindungen ergeben sich eindeutig aus ihren spektroskopischen Daten (s. Tabelle 5 und 6). Das nur in Spuren isolierte Pentainen 66 ist vorher noch nicht gefunden worden. Das UV-Spektrum und die Summenformel sprechen jedoch eindeutig für diese Konstitution.

Überblickt man die bisher vorliegenden Ergebnisse der *Eupatorium*-Gruppe, so fällt auf, daß diese Arten nur

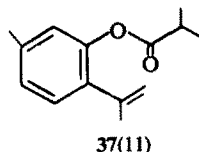
Tabelle 4. ^1H -NMR-Daten von 23–33 (270 MHz, δ -Werte in ppm, CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

	23	24	25	28	29	32	33
1 α -H	<i>dd</i> 3.19	<i>d</i> 3.20	<i>d</i> 2.98	<i>dd</i> 2.08	<i>dd</i> 2.15	<i>ddq</i> 5.11	<i>m</i> 5.22
2-H	<i>d(br)</i> 4.73	<i>d(br)</i> 5.68	<i>d(br)</i> 4.83	<i>d(br)</i> 4.83	<i>d(br)</i> 5.68	<i>ddd</i> 2.54	<i>ddd</i> 2.62
3-H	<i>dq</i> 5.73	<i>dq</i> 5.80	<i>dq</i> 5.79	<i>s(br)</i> 5.74	<i>s(br)</i> 5.79	<i>ddd</i> 2.38	<i>ddd</i> 2.41
5 α -H	<i>dd(br)</i> 2.66	—	—	<i>dd</i> 2.62	<i>dd</i> 2.64	<i>dd</i> 4.36	<i>dd</i> 5.25
6 β -H	<i>dd</i> 4.63	<i>d</i> 4.81	<i>d</i> 4.81	<i>dd</i> 4.74	<i>dd</i> 4.68	<i>d(br)</i> 4.78	<i>d(br)</i> 4.87
7 α -H	<i>dddd</i> 3.20	<i>dddd</i> 3.70	<i>dddd</i> 3.70	<i>dd</i> 4.74	<i>dd</i> 4.68	<i>dd</i> 5.17	<i>dd</i> 5.09
8 α -H	<i>ddd</i> 5.55	<i>ddd</i> 5.52	<i>ddd</i> 5.52	<i>dddd</i> 3.20	<i>dddd</i> 3.24	<i>dddd</i> 2.98	<i>dddd</i> 3.03
9 α -H	<i>ddd</i> 5.55	<i>ddd</i> 5.52	<i>ddd</i> 5.52	<i>ddd</i> 5.56	<i>ddd</i> 5.57	<i>ddd</i> 5.97	<i>d(br)</i> 6.10
9 β -H	<i>dd</i> 2.88	<i>dd</i> 2.92	<i>dq</i> 2.92	<i>dd</i> 2.02	<i>dd</i> 1.99	<i>d(br)</i> 4.30	<i>d(br)</i> 5.33
9 β -H	<i>dd</i> 2.75	<i>dd</i> 2.82	<i>dd</i> 2.82	<i>ddd</i> 2.91	<i>ddd</i> 2.79	—	—
13-H	<i>d</i> 6.32	<i>d</i> 6.31	<i>d</i> 6.31	<i>ddd</i> 2.91	<i>ddd</i> 2.79	<i>d</i> 6.38	<i>d</i> 6.36
13'-H	<i>d</i> 5.53	<i>d</i> 5.56	<i>d</i> 5.56	<i>d</i> 6.36	<i>d</i> 6.36	<i>d</i> 5.75	<i>d</i> 5.75
14-H	<i>s(br)</i> 5.13	<i>s(br)</i> 5.09	<i>s(br)</i> 5.14	<i>d</i> 5.57	<i>d</i> 5.57	<i>d</i> 1.81	<i>d</i> 1.78
14'-H	<i>s(br)</i> 5.12	<i>s(br)</i> 5.08	<i>s(br)</i> 5.10	<i>d</i> 2.78	<i>d</i> 2.74	—	—
15-H	<i>s(br)</i> 1.98	<i>s(br)</i> 1.95	<i>s(br)</i> 1.95	<i>dd</i> 2.72	<i>dd</i> 2.65	<i>s(br)</i> 1.58	<i>s(br)</i> 1.63
OCOR	<i>qq</i> 6.06	<i>qq</i> 6.07	<i>qq</i> 6.73	<i>s(br)</i> 2.02	<i>s(br)</i> 2.00	<i>qq</i> 6.19	<i>qq</i> 6.11
	<i>dq</i> 1.90	<i>dq</i> 1.91	<i>dq</i> 1.76	<i>qq</i> 6.73	<i>qq</i> 6.76	<i>dq</i> 2.01	<i>dq</i> 1.96
	<i>dq</i> 1.77	<i>dq</i> 1.79	<i>dq</i> 1.75	<i>dq</i> 1.76	<i>dq</i> 1.77	<i>dq</i> 1.90	<i>dq</i> 1.89
OAc	—	2.00	—	<i>dq</i> 1.73	<i>dq</i> 1.74	—	<i>s</i> 2.13
				—	<i>s</i> 2.04	—	<i>s</i> 2.05

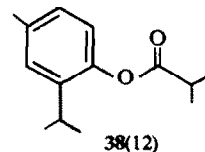
$J(\text{Hz})$ 23–25: 1 α ,2 = 5.5–6; 1 α ,5 = 11; 3,15 = 1; 5,6 = 10; 6,7 = 9; 7,8 = 3.5; 7,13 = 3.5; 8,9 α = 7; 8,9 β = 7; 9 α ,9 β = 14; 28–29: 1 α ,2 = 7; 1 α ,5 = 8; 3,15 = 1; 5,6 = 11; 6,7 = 9; 7,8 = 3.5; 7,13 = 3.5; 8,9 α = 7; 8,9 β = 8; 9 α ,9 β = 14; 9 β ,14' = 1; 14,14' = 5; 32–33: 1,2 α = 10; 1,2 β = 4; 1,15 = 1.5; 2 α ,2 β = 11; 2 α ,3 = 6; 2 β ,3 = 10; 5,6 = 10; 6,7 = 9; 7,13 = 3.5; 8,9 = 2. —OCOR: 18,19 = 7; 18,20 = 19,20 = 1.



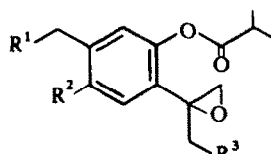
33: R = H 34: R = OH
35: R = OMe 36: R = iBu (11)



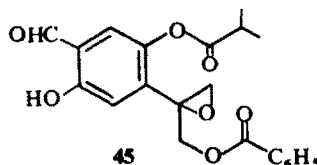
37(11)



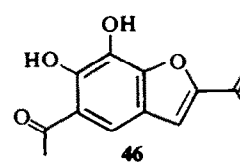
38(12)



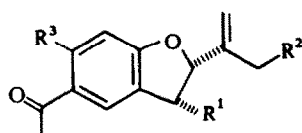
39	40	41(13)	42	43(2)	44
R ¹ H	OAc	OiBu	OH	H	H
R ² H	H	H	H	OMe	H
R ³ H	H	H	H	OCOPh	OTigl



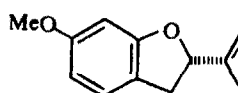
45



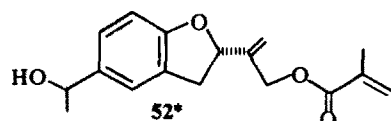
46



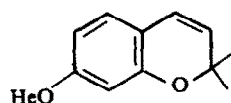
47(14)	48	49(15)	50(12)
R ¹ H	H	H	OH
R ² H	OAng	OMebü	H
R ³ H	H	H	OH



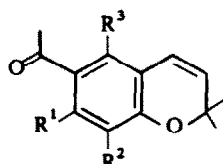
51*



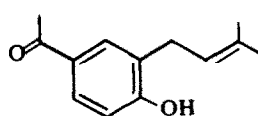
52*



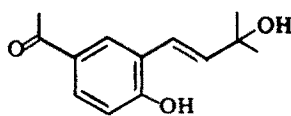
53(16)



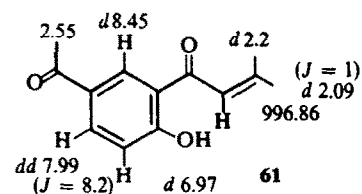
54(17)	55(17)	56(18)	57(19)	58(2)
R ¹ H	OH	OMe	H	H
R ² H	H	H	OMe	OMe
R ³ H	H	H	H	OH



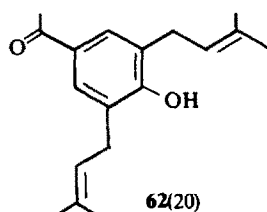
59(17)



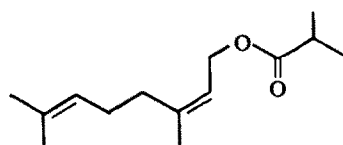
60(17)



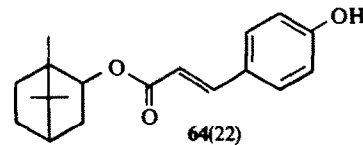
61



62(20)



63(21)



64(22)

RCH₂[C≡C]₃CH=CH₂
65: R = H (23) 66: R = OAc

Me[C≡C]₃[CH=CH]₂(CH₂)₃OAc
67 (23) ^{t, t}

Die absolute Konfiguration von 48, 51 und 52 ist nicht gesichert. Die angegebenen entsprechen denen der für Dihydroeuparin bewiesenen (Zalkow, L. H., Keinan, E., Steindel, S., Kalyanaraman, A. K. und Bertrand (1972) *Tetrahedron Letters* 2873).

Tabelle 5. ¹H-NMR-Daten von 30, 39, 40, 42, 44 und 45 (270 MHz, δ-Werte in ppm, TMS als innerer Standard, CDCl₃)

	39	40	42	44	45
2-H	<i>s</i> (br) 6.84	<i>dd</i> 7.03	<i>s</i> (br) 7.08	<i>s</i> (br) 6.87	<i>s</i> 7.30
5-H	<i>d</i> 7.34	<i>d</i> 7.45	<i>d</i> 7.46	<i>d</i> 7.38	<i>s</i> 7.21
6-H	<i>d</i> (br) 7.03	<i>dd</i> 7.20	<i>d</i> (br) 7.20	<i>d</i> (br) 7.05	—
7-H	2.32	5.08	4.69	2.35	<i>s</i> 9.85
9-H	<i>d</i> 2.81	<i>d</i> 2.84	<i>d</i> 2.85	<i>d</i> 3.06	<i>d</i> 3.13
	<i>d</i> 2.74	<i>d</i> 2.75	<i>d</i> 2.75	<i>d</i> 2.81	<i>d</i> 2.88
10-H	<i>s</i> 1.57	<i>s</i> 1.58	<i>s</i> 1.59	<i>d</i> 4.57	<i>d</i> 4.86
				<i>d</i> 4.28	<i>d</i> 4.48
OCOR	<i>qq</i> 2.81	<i>qq</i> 2.84	<i>qq</i> 2.85	<i>qq</i> 2.85	<i>dd</i> 7.97
	<i>d</i> 1.34	<i>d</i> 1.34	<i>d</i> 1.35	<i>d</i> 1.33	<i>m</i> 7.45
	<i>d</i> 1.345	<i>d</i> 1.345		<i>qq</i> 6.82	<i>qq</i> 2.88
				<i>dq</i> 1.77	<i>d</i> 1.40
				<i>dq</i> 1.79	<i>d</i> 1.34

 $J(\text{Hz}): 2,6 = 1,5; 5,6 = 8; 9,9' = 5; 10,10' = 12.$

sehr geringe Mengen an Acetylen-Verbindungen enthalten. Nur vereinzelt findet man geringe Mengen des weitverbreiteten Pentainens 65, das selten von anderen Acetylenverbindungen begleitet wird. Das gilt im übrigen für die ganze Tribus. Sesquiterpenlactone sind zwar relativ häufig insbesondere bei der eigentlichen Gattung *Eupatorium*, jedoch keineswegs sehr verbreitet. Hauptsächlich beobachtet man Germacrolide und die nahe verwandten Guajanolide. Beide Typen enthalten fast immer sehr viele O-Funktionen. Relativ weit verbreitet sind auch Thymol- und *p*-Hydroxyacetophenon-Derivate, die sehr selten zusammen mit Sesquiterpenlactonen gefunden werden. In einigen Fällen beobachtet man Nerolidol-Derivate, die vor allem in *Brickellia*-Arten zu finden sind. α -Longipinen-Derivate, die für die Gattung *Stevia* charakteristisch zu sein scheinen, wurden bisher nur in einer *Eupatorium*- und einer *Critonia*-Art gefunden. Offensichtlich gibt es Überschneidungen hinsichtlich der Inhaltsstoffe bei den Gattungen der Tribus Eupatorieae, jedoch müssen zweifellos noch sehr viel mehr Arten

untersucht werden, um klare Aussagen machen zu können.

EXPERIMENTIELLES

IR: Beckman IR 9, CCl₄; ¹H-NMR: Bruker WH 270, δ-Werte in ppm, TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711, Direkteinlaß, 70 eV; optische Rotation: Perkin-Ellmer-Polarimeter, CHCl₃. Die frisch bzw. lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man bei RT mit Ether-Petrol (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und anschließend weiter durch meistens mehrfache DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether-Petrol bzw. Ether-CHCl₃ oder Ether-MeOH-Gemische. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren. In Tabelle 7 sind die untersuchten Arten und die gefundenen Inhaltsstoffe zusammengestellt. Die Pflanzen sind z.T. aus Samen angezogen (in Klammern: Botanischer Garten und Herbar Nr.). Die übrigen Arten stammen aus Texas (Prof. Dr. B. Turner, Dept. of Botany, Univ. of Texas at Austin) bzw. aus Guatemala und Ecuador, gesammelt von Dr. R. King, Smithsonian Institution, Washington.

14-Hydroxy-8β-[4-hydroxytyglinoxyloxy]-costunolid (5). Farbloses Öl, IR: OH 3600; Methylenlacton 1760; C=CCO₂R 1700, 1650 cm⁻¹; MS: M⁺ *m/e* 362.172 (1%) (ber. für C₂₀H₂₆O₆ 362.172); —CH₃ 347 (1); —H₂O 344 (1); —CHO 333 (1); 33 —CO 305 (2); —HOCH₂CH=C(Me)CO₂H 246 (9); 246 —H₂O 228 (11); HOCH₂CH=C(Me)CO⁺ 99 (100); 99 —CO 71 (74).

$$[\alpha]_{25}^{25} = \frac{589}{+20} \frac{578}{+21} \frac{546}{+25} \frac{436 \text{ nm}}{+55^\circ} \quad (c = 0,4)$$

7 mg 5 in 1 ml Acetanhydrid erwärmte man 1 hr auf 70°. Nach Eindampfen i. Vak. reinigte man durch DC (Ether-Petrol 1:1) und erhielt 7 mg 6, farbloses Öl. IR: Methylenlacton 1780; OAc 1750; C=CCO₂R 1720 cm⁻¹; MS: M⁺ *m/e* 446.193 (16%) (ber. für C₂₄H₃₀O₈ 446.194); —AcOH 386 (35); —AcOC₄H₆CO₂H 288 (6,5); 288 —AcOH 228 (39); HOCH₂CH=C(Me)CO⁺ 99 (100); MeCO⁺ 43 (95). 10 mg 5 rührte man in 3 ml Ether 10 min mit 100 mg MnO₂. Nach DC (Ether-Petrol 3:1) erhielt man 6 mg 8, farbloses Öl, IR: OH 3600; Methylenlacton 1760; C=CCO₂R 1720; CHO 1680 cm⁻¹; MS: M⁺ *m/e* 360 (5); —H₂O 342 (3); —OCHCH=C(Me)CO₂H 246 (14); OCHCH=C(Me)CO⁺ 97 (100); 97 —CO 59 (91). 4 mg 5 rührte man in 3 ml Ether 3 hr mit 50 mg MnO₂. Nach DC (Ether-Petrol 1:1) erhielt man 2 mg 7, farbloses Öl. IR: Methylenlacton 1775; C=CCO₂R 1720; C=CCHO 1685 cm⁻¹.

14-Hydroxy-8β-[4-hydroxytyglinoxyloxy]-4,5-cis-costunolid (9). Farbloses Öl, IR: OH 3610; Methylenlacton 1760; C=CCO₂R 1715, 1660 cm⁻¹; MS: M⁺ *m/e* 362.172 (3%) (ber. für

Tabelle 6. ¹H-NMR-Daten von 46, 49, 51 und 52 (CDCl₃, 270 MHz)

	46	49	51	52
2-H	—	<i>t</i> (br) 5.28	<i>t</i> (br) 5.19	<i>t</i> (br) 5.27
3-H	<i>s</i> 6.57	<i>dd</i> 3.15	<i>dd</i> 3.28	<i>dd</i> 3.42
4-H	<i>s</i> 7.65	<i>dd</i> 3.35	<i>dd</i> 2.97	<i>dd</i> 3.18
5-H	—	<i>s</i> (br) 7.71	<i>d</i> (br) 7.02	<i>s</i> (br) 7.08
6-H	—	<i>dd</i> 6.39	—	—
7-H	—	<i>d</i> (br) 7.68	—	<i>d</i> (br) 7.13
8-H	—	<i>d</i> 6.72	<i>s</i> (br) 6.41	<i>d</i> 6.77
9-H	2.69	—	—	<i>q</i> 4.85
11-H	<i>s</i> (br) 5.80	—	—	<i>d</i> 1.48
11-H	<i>s</i> (br) 5.21	2.44	—	—
12-H	<i>s</i> (br) 12.12	<i>s</i> (br) 5.20	<i>s</i> (br) 5.08	<i>s</i> (br) 5.36
		<i>s</i> (br) 5.27	<i>s</i> (br) 4.90	<i>s</i> (br) 5.27
		<i>s</i> (br) 5.28	<i>s</i> (br) 1.76	<i>s</i> (br) 5.36
OCOR	—	<i>tq</i> 2.40	—	<i>qq</i> 6.10
		<i>m</i> 1.45	—	<i>dq</i> 2.00
		<i>d</i> 1.12	—	<i>dq</i> 1.89
		<i>t</i> 0.88	—	—
OMe	—	—	<i>s</i> 3.77	—

 $J(\text{Hz}): 2,3 = 9; 2,3' = 8; 3,3' = 15; 6,7 = 8; 8,9 = 7.$

Tabelle 7. Isolierte Verbindungen aus den untersuchten Arten

Art	g	Wurzel	g	Blatt
<i>Eupatorium compositifolium</i> Walt. (Prof. Turner, 75-19)	140	50 mg 35, 2 mg 46 (Ether-Petrol 1:1)	—	—
<i>E. serotinum</i> Michx. (Prof. Turner 75051)	50	0,1 mg 65, 0,1 mg 66, 0,3 mg 67, 2 mg 50	—	—
<i>E. hyssopifolium</i> L. (King 4938)	10	12 mg 14, 4 mg 1, 12 mg 15	100	20 mg 16, 14 mg 11, 7 mg 13, 20 mg 3, 70 mg 5 (Ether-CHCl ₃ 1:20), 24 mg 9 (Ether-CHCl ₃ 1:20), 65 mg 4
<i>E. rotundifolium</i> L. ssp. <i>ovatum</i> (Bigel) Montg. et Fairbr. (King 4940)	40	75 mg 16	300	8 mg 23 (Ether-Petrol 1:4), 6 mg 24 (Ether-Petrol 1:1), 8 mg 25 (Ether-Petrol 1:1), 4 mg 27 (Ether-Petrol 1:1), 50 mg 26, 7 mg 28, 8 mg 30, 8 mg 29 (Ether-Petrol 1:1), 8 mg 31, 5 mg 32 (Ether-MeOH 20:1)
<i>E. mohrii</i> Greene (King 4942)	10	3 mg 1, 1 mg 2	150	50 mg 3, 50 mg 4, 50 mg 5, (Ether-CHCl ₃ 1:20) 10 mg 9 (Ether-CHCl ₃ 1:20)
<i>E. perfoliatum</i> L. (Montreal, 76-361) (King 6864)	150	0,1 mg 65, 9 mg 16, 11 mg 17, 7 mg 18	300	9 mg 20 (Ether-Petrol 3:1), 6 mg 21 (Ether-Petrol 3:1)
<i>Ageratina aschenbornia</i> (Shauer) K. et R. (King 7035)	90	5 mg 12, 35 mg 53, 10 mg 36, 5 mg 38, 8 mg 34, 50 mg 54, 15 mg 62	20	3 mg 12, 4 mg 54
<i>A. maisetiana</i> (DC) K. et R. (King 7062)	250	Triterpene	70	35 mg 12, 10 mg 45 (Ether-Petrol 1:1) Triterpene
<i>A. semialata</i> (Benth.) K. et R. (King 7115)	250	18 mg 43	250	25 mg 12, Triterpene
<i>A. altissima</i> (L.) K. et R.* (Vacratot, 76-402)	50	25 mg 53, 40 mg 55, 11 mg 54, 11 mg 41	1000	61 mg 53, 50 mg 54
(Vacratot, 76-397)	200	80 mg 55, 55 mg 53	600	19 mg 12, 75 mg 53, 10 mg 61
(Vacratot, 76-403)	100	25 mg 33, 5 mg 62, 7 mg 51 (Ether-Petrol 1:20), 7 mg 36, 7 mg 37, 50 mg 55, 40 mg 39, (Ether-Petrol 1:10) 8 mg 40, 5 mg 56, 5 mg 57, 5 mg 60	100	15 mg 53, 10 mg 47, 40 mg 54, 6 mg 59, 3 mg 57, 3 mg 48, 5 mg 58, 3 mg 49, 5 mg 60
(Vacratot, 76-400)	150	1 mg 65, 8 mg 33, 15 mg 35, 15 mg 53, 36 mg 39, 80 mg 55, 10 mg 54, 5 mg 41, 5 mg 40, 4 mg 60	300	25 mg 53, 150 mg 54, 65 mg 61 (Ether-Petrol 1:1) 30 mg 59, 5 mg 42, (Ether-Petrol 1:2) 5 mg 60
(Vacratot, 76-395)	100	0,2 mg 65, 25 mg 53, 20 mg 37, 20 mg 36, 20 mg 38, 20 mg 55, 15 mg 39, 20 mg 41, 10 mg 54, 30 mg 40, 10 mg 64	300	25 mg, 12, 20 mg 35, 50 mg 53, 50 mg 51, 120 mg 54, 90 mg 47, 20 mg 40, 25 mg 48 (Ether-Petrol 1:3) 25 mg 49, 3 mg 52 (Ether-Petrol 1:3)
<i>Conoclinium greggii</i> (Gray) Small (Prof. Turner, 344)	20	—	100	50 mg 12, 15 mg β -Farnesen
<i>Sclerolepis uniflora</i> Cass. (King 7150)	—	—	100	20 mg 12, 3 mg 44 (Ether-Petrol 1:10)

* Diese 5 Proben wurden aus verschiedenen benannten Samen angezogen, es handelt sich jedoch stets um die gleiche Art (bestimmt von Dr. R. M. King, Smithsonian Institution, Washington).

$C_{20}H_{26}O_6$ 362.173); $-\text{CH}_3$ 347 (7); $-\text{H}_2\text{O}$ 344 (4); $-\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO}_2\text{H}$ 246 (30); 246 $-\text{H}_2\text{O}$ 228 (49); $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO}^+$ 99 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-80} \quad \frac{578}{-83} \quad \frac{546}{-96} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-154^\circ} \quad (c = 1.3)$$

13 mg 9 in 1 ml Acetanhydrid erwärmte man 1 hr auf 70°. Nach DC erhielt man 10 mg 10, farbloses Öl, IR: OAc 1745, 1230; Methylenlacton 1770; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1660 cm^{-1} MS: M^+ m/e 446.194 (3%) (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8$ 446.194); $-\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 404 (2); $-\text{AcOH}$, $-\text{AcOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO}_2\text{H}$ 228 (18); $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO}^+$ 99 (100)

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-102} \quad \frac{578}{-106} \quad \frac{546}{-122} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-216^\circ} \quad (c = 0.4)$$

14-Acetoxy-8 β -[4-hydroxytiglinoyloxy]-4.5cis-costunolid (11). Farbloses Öl, IR: OH 3600; Methylenlacton und OAc 1760; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1700 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 404.183 (2%) (ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_7$ 404.184); $-\text{AcOH}$, $-\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO}_2\text{H}$ 228 (31); $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{CO}^+$ 99 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-101.5} \quad \frac{578}{-106} \quad \frac{546}{-122} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-215.5^\circ} \quad (c = 0.4)$$

7 α -Angeloyloxy-1-oxo- α -longipinen (15). Farbloses Öl, IR: $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715, 1650; $\text{C}=\text{CC}=\text{O}$ 1690, 1615 cm^{-1} MS: M^+ m/e 316.204 (3%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$ 316.204); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}$ 233 (15); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 216 (5); 216 $-\text{CH}_3$ 201 (7); 201 $-\text{CO}$ 173 (32); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); 83 $-\text{CO}$ 55 (37).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+24.1} \quad \frac{578}{+25.5} \quad \frac{546}{+30.5} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+74.4^\circ} \quad (c = 1.1)$$

Euperfolid (20). Farbloses Öl, IR: OH 3600, Methylenlacton 1765; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 374.129 (4%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7$ 374.132); $-\text{CH}_2\text{O}$ 344 (2); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 274 (25); 274 $-\text{H}_2\text{O}$ 256 (41); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-48} \quad \frac{578}{-51} \quad \frac{546 \text{ nm}}{-63^\circ} \quad (c = 0.4)$$

11,13 α -Dihydroeuperfolid (21). Farbloses Öl, das zur Reindarstellung in das Acetat 22 übergeführt wurde (in Acetanhydrid

1 hr 70°), farbloses Öl, IR: γ -Lacton 1800; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$, $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 1720; OAc 1740 cm^{-1} MS: M^+ m/e 376.152 (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_7$, 376.152); MS: M^+ m/e 418.163 (1%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$, 418.163); $-\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ 376 (7); 376 $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 276 (14); 276 $-\text{H}_2\text{O}$ 258 (35); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-110 \quad -125 \quad -158 \quad -500^\circ} \quad (c = 0.5)$$

8 β -Angeloyloxy-preeupatundin (23). Farbloses Öl, IR: OH 3610; Methylenlacton 1780, 1660; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1640 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 344.162 (3%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$, 344.162); $-\text{H}_2\text{O}$ 326 (2); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 244 (11); 244 $-\text{H}_2\text{O}$ 226 (7); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); 83 $-\text{CO}$ 55 (61).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-14.6 \quad -15.6 \quad -17.7 \quad -29.9^\circ} \quad (c = 0.79)$$

8 β -Angeloyloxy-5 α -hydroxy-preeupatundin-2-acetat (24). Farbloses Öl, IR: OH 3600; Methylenlacton 1770; OAc 1740, 1230; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 402.168 (1%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_7$, 402.168); $-\text{AcOH}$ 342 (5); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 302 (2); 302 $-\text{AcOH}$ 242 (12); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); 83 $-\text{CO}$ 55 (49).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{289 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-18.3 \quad -19.4 \quad -22.4 \quad -40.6^\circ} \quad (c = 0.6)$$

8 β -Tiglinoyloxy-preeupatundin-10.15-epoxid (28). Farbloses Öl, IR: OH 3600; Methylenlacton 1765; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715 cm^{-1} . 7 mg 28 in 1 ml Acetanhydrid erwärmt man 1 hr auf 70°. Nach DC (Ether-Petrol 3:1) erhielt man 6 mg 29, farbloses Öl, IR: Methylenlacton 1780; OAc 1747; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1710, 1655 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 402.168 (0.3%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_7$, 402.168); $-\text{AcOH}$ 342 (0.5); 342 $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 242.094 (23) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$, 242.094); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); 83 $-\text{CO}$ 55 (54).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-37 \quad -38 \quad -39 \quad -71^\circ} \quad (c = 0.73)$$

5 α -Hydroxy-8 β -tiglinoyloxy-preeupatundin (25). Farbloses Öl, IR: OH 3600; Methylenlacton 1760; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1705, 1650 cm^{-1} MS: M^+ m/e 360.157 (2%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$, 360.157); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 260 (7); 260 $-\text{H}_2\text{O}$ 242 (18); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); 83 $-\text{CO}$ 55 (78).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-20.0 \quad -20.9 \quad -22.6 \quad -40.6^\circ} \quad (c = 0.8)$$

3 β ,9 α -Dihydroxy-8 β -angeloyloxy-costunolid (32). Farbloses Öl, IR: OH 3620; Methylenlacton 1770, 1665; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650 cm^{-1} 5 mg 32 erwärmt man in 1 ml Acetanhydrid 1 hr auf 70°. Nach DC (Ether-Petrol 3:1) erhielt man 5 mg 32a, farbloses Öl, MS: M^+ m/e 446 (0.2%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$, 387.181); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

8,9-Epoxy-thymolisobutyryl (39). Farbloses Öl, IR: CO_2R 1755 cm^{-1} MS: M^+ m/e 234.125 (2%) (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$, 234.126); $-\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 163 (20); $-\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 146 (50); 163 $-\text{CO}$ 135 (93); $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$ 71 (37); 71 $-\text{CO}$ 43 (100).

7-Acetoxy-8,9-epoxy-thymolisobutyryl (40). Farbloses Öl, IR: CO_2R 1745, 1225; Aromat 1620, 1578 cm^{-1} MS: M^+ m/e 292.131 (5%) (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5$, 292.131); $-\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 222 (7); $-\text{Me}_2\text{CHCO}$ 221 (20); 222 $-\text{AcOH}$ 162 (58); $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$ 71 (67); 71 $-\text{CO}$ 43 (100).

8,9-Epoxy-7-hydroxy-thymolisobutyryl (42). Farbloses Öl, IR: OH 3600; CO_2R 1750 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 250 (0.5%) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$, 220.110); $-\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 180 (40); $-\text{Me}_2\text{CHCO}$ 179 (80); 179 $-\text{CO}$ 151 (81); $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$ 71 (48); 71 $-\text{CO}$ 43 (100).

8,9-Epoxy-10-tiglinoyloxy-thymolisobutyryl (44). Farbloses Öl, IR: PhOCOR 1760; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1717, 1650 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 332.162 (0.4%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3$, 332.162); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 232 (18); 232 $-\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 162 (51); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$ 71 (50); 83 $-\text{CO}$ 55 (29); 71 $-\text{CO}$ 43 (71).

8,9-Epoxy-6-hydroxy-10-benzoyloxy-7-oxo-thymolisobutyryl (45). Farbloses Öl, IR: vinyloge Säure 3300–2700, 1670; CHO 2740; CO_2R 1730 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 384.119 (1.5%) (ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_7$, 384.121); $-\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 314 (0.1); 314 $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 192 (16); $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ 105 (100); $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$ 71 (44).

7-Hydroxyeuparin (46). Nicht rein erhaltenes gelbes Öl, IR: OH 3600; $\text{C}=\text{O}$ 1650 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 232.074 (100%) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$, 232.074).

12-Angeloyloxytremeton (48). Farbloses Öl, IR: $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1725, 1650; $\text{C}=\text{O}$ 1682; Aromat 1610, 1595 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 300.156 (4%) (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$, 300.156); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 200 (100); 200 $-\text{Me}$ 185 (31).

2-Isopropenyl-6-methoxy-2,3-dihydrobenzofuran (51). Farbloses Öl, IR: Aromat 1620, 1595 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 190.100 (57%) (ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 190.099); $-\text{H}$ 189 (28); $-\text{CH}_3$ 175 (81); C_3H_7^+ 43 (100).

2-[Angeloyloxyisopropenyl]-5-[1-hydroxyäthyl]-2,3-dihydrobenzofuran (52). Farbloses Öl, IR: OH 3610; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1718, 1650 cm^{-1} MS: M^+ m/e 302.152 (8%) (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$, 302.152); $-\text{H}_2\text{O}$ 284 (8); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 202 (64); 202 $-\text{H}_2\text{O}$ 184 (73); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (72); 83 $-\text{CO}$ 55 (100).

4-Hydroxy-3-seneciyl-acetophenon (61). Gelbliche Kristalle, Schmp. 75.5° UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ 335, 270 nm IR: OH (brücken-gebunden) 3400–2600; $\text{C}=\text{O}$ 1685, 1645; $\text{C}=\text{C}$ 1620 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 218.094 (5%) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$, 218.094); $-\text{CH}_3$ 203 (100); 203 $-\text{CO}$ 175 (5); 175 $-\text{CO}$ 147 (35); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (11); 83 $-\text{CO}$ 55 (15).

1-Acetoxy-trideca-penta(2,4,6,8,10)-in-12-en (66). Nicht völlig rein erhaltene Verbindung, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ 410, 378, 351, 327, 286, 265 nm. MS: M^+ m/e 220.052 (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 220.052).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. R. King, Smithsonian Institution, Washington, Herrn Prof. Dr. B. Turner und Herrn Prof. Dr. T. Mabry, Dept. of Botany, Univ. of Texas at Austin, für die Beschaffung des Pflanzenmaterials.

LITERATUR

- King, R. M. und Robinson, H. (1970) *Taxon* 19, 769.
- Bohlmann, F. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* im Druck; Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* 110, 1034; Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Chem. Ber.* 110, 487; Bohlmann, F., Jakupovic, J. und Lonitz, M. (1977) *Chem. Ber.* 110, 301, dort weitere Literatur.
- Herz, W. und Sharma, R. (1976) *J. Org. Chem.* 41, 1015 dort weitere Literatur; b. Herz, W. und Sharma, R. (1976) *J. Org. Chem.* 41, 1021.
- Vichnewski, W., Sarti, S. S., Gilbert, B. und Herz, W. (1976) *Phytochemistry* 15, 1775; b. Bohlmann, F. und Fiedler, L. (1977) *Chem. Ber.* im Druck.
- Bohlmann, F., Suwita, A., Natu, A. A., Czerson, H. und Suwita, A. (1977) *Chem. Ber.* im Druck; Bohlmann, F., Zdero, C. und Schönweiß, S. (1976) *Chem. Ber.* 109, 3366.
- Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1974) *Chem. Ber.* 107, 3928.
- Lawrence, B. M., Terhune, S. J. und Hogg, J. W. (1971) *Phytochemistry* 10, 2827.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Chem. Ber.* 109, 1436.
- Anthonsen, T. und Chantharaskul, S. (1970) *Acta Chem. Scand.* 24, 721.
- Kupchan, S. M., Kelsey, J. E., Muruyama, M. und Cassady, J. C. (1969) *J. Org. Chem.* 34, 3876.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1972) *Tetrahedron Letters* 2827.

12. Bohlmann, F., Knoll, K. H., Zdero, C., Mahanta, P. K., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., LeVan, N., Abraham, W. R. und Natu, A. A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 965.
13. Bohlmann, F., Niedballa, V. und Schulz, J. (1969) *Chem. Ber.* **102**, 864.
14. Bonner, W. A. (1961) *Tetrahedron Letters* 417.
15. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1970) *Tetrahedron Letters* 3575.
16. Kastusi, T. R. und Manithomas, T. (1967) *Tetrahedron Letters* 2573.
17. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1970) *Chem. Ber.* **103**, 90.
18. Bjeldanes, L. und Geissman, T. (1969) *Phytochemistry* **8**, 1293.
19. Anthonson, T. (1969) *Acta Chem. Scand.* **23**, 3605.
20. Bohlmann, F., Zdero, C. und Franke, H. (1973) *Chem. Ber.* **106**, 382.
21. Navez, Y. R., Tullen, P. und Ochsner, P. (1969) *Bull. Soc. Chim. France* 588.
22. Vernon, G. und Chan, W. (1975) *Phytochemistry* **14**, 583.
23. Bohlmann, F., Buckhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occuring Acetylenes*. Academic Press, London.
24. Herz, W., Gibaja, S., Bhat, S. V. and Srinivasan, A. (1973) *Phytochemistry* **12**, 2999; Wagner, H., Iyengar, M. A., Seligman, O., Hörhammer, L. and Herz, W. (1972) *Phytochemistry* **11**, 2630; Quijano, L., Malaneo, F. and Rios, T. (1970) *Tetrahedron* **26**, 2851; Talapatra, S. K., Bahr, D. S. and Talapatra, B. (1974) *Phytochemistry* **13**, 284; Wagner, H., Iyengar, M. A., Duell, P. and Herz, W. (1972) *Phytochemistry* **11**, 1506; Ferraro, G. and Cussio, J. (1973) *Phytochemistry* **12**, 1825; Herz, W. (1961) *J. Org. Chem.* **26**, 3014; Kupchan, S. M., Sigel, C. W., Knox, J. R. and Udayamurtha, M. S. (1969) *J. Org. Chem.* **34**, 1460; Herz, W., Gibaja, S., Bhat, S. V. and Srinivasan, A. (1972) *Phytochemistry* **11**, 2859.