

2. Deussen, E. (1912) *Ann. Chem.* **388**, 136.
3. Deussen, E. and Awramoff, A. (1928) *J. Prakt. Chem.* **120**, 119.
4. Deussen, E. (1900) *Arch. Pharm.* **238**, 149; (1902) *Arch. Pharm.* **240**, 288.
5. Ruzicka, L., Capato, E., and Huyser, W. H. (1928) *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **47**, 370.
6. Hegnauer, R. (1973) *Chemotaxonomie der Pflanzen* VI, p. 174. Birkhäuser Verlag, Basel.
7. Hunter, G. L. K. and Moshonas, M. G. (1965) *Anal. Chem.* **37**, 378.
8. Hunter, G. L. K. and Moshonas, M. G. (1967) *J. Fd Sci.* **31**, 167.
9. Marshall, J. A. and Pike, M. T. (1968) *J. Org. Chem.* **33**, 435.
10. Pesnelle, P., Corbier, B. and Teisseire, P. (1969) *Fr. Ses Parfums* **12**, 412.
11. Maheshwari, M. L., Jain, T. C., Bates, R. B. and Bhattacharyya, S. C. (1963) *Tetrahedron* **19**, 1079.
12. Maheshwari, M. L., Varma, K. R. and Bhattacharyya, S. C. (1963) *Tetrahedron* **19**, 1519.
13. Daniewski, A. R. (1975) *J. Org. Chem.* **40**, 3124.
14. Greiner, A. (1976) Thèse d'Etat, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
15. Jommi, G., Krepinsky, E., Herout, V. and Sorm, F. (1967) *Tetrahedron Letters* 677.
16. Varma, K. R. and Bhattacharyya, S. C. (1964) *Tetrahedron* **20**, 2927.
17. Marshall, J. A., Pike, M. T. and Carroll, R. D. (1966) *J. Org. Chem.* **31**, 2933.
18. Halsall, T. G., Theobald, D. W. and Walshaw, K. B. (1964) *J. Chem. Soc.* 1029.
19. Gianotti, C. (1966) *Compt. Rend. C* **262**, 422.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 774–776. Pergamon Press. Printed in England.

INHALTSSTOFFE AUS *GYNOPSIS*- UND *PSEUDOGYNOPSIS*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN, MICHAEL GRENZ und ALBERT SUWITA

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

(Eingegangen 20 August 1976)

Key Word Index—*Gynopsis sancto antonii*; *Pseudogynopsis engleri*; *P. sonchoides*; Compositae; new furanoeremophilanes; new polyenes; chemotaxonomy.

Abstract—Five new furanoeremophilanes have been isolated from *Gynopsis sancto antonii*, while two *Pseudogynopsis* species yield three new polyenes. The chemotaxonomic aspects are discussed.

EINLEITUNG

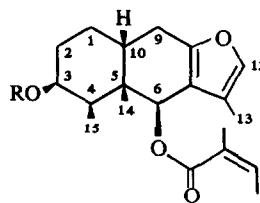
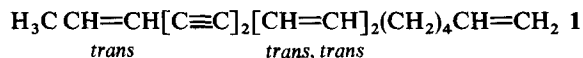
Vertreter der südamerikanischen Gattungen *Gynopsis* und *Pseudogynopsis* (Tribus Senecioneae, Subtribus Seneciinae [1]) sind bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Wir haben daher drei in Ecuador heimische Arten untersucht, um festzustellen, ob ihre Inhaltsstoffe Anhaltspunkte über die verwandtschaftlichen Beziehungen dieser Gattungen zu den europäischen und südafrikanischen Gattungen der Subtribus Seneciinae erkennen lassen.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die Wurzeln von *Gynopsis sancti antonii* Hieron. enthalten in Spuren den Polyinkohlenwasserstoff 1 [2] sowie zwei Furanoeremophilane-Derivate, deren Konstitutionen sich eindeutig aus den spektroskopischen Daten und dem Ergebnis der partiellen Verseifung des gemischten Diesters ergeben.

Es handelt sich um die *cis*-ring-verknüpften Diester 2 und 3. Derartige Diester haben wir schon früher aus *Othonna*-Arten, ebenfalls zum Subtribus Seneciinae gehörend, isoliert [3, 4].

* 89. Mitt. von der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate'. 88. Mitt., Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977), *Phytochemistry* (im Druck).



- 2: R = COCHMe = CHMe (tr)
 3: R = COCH = CMe₂
 4: R = H

Die oberirdischen Teile enthalten dagegen Germacren D (5) [5] sowie ebenfalls ein schwer trennbares Diestergemisch. Eine genaue Analyse der NMR-Spektren zeigt, daß wahrscheinlich die Furanoeremophilane 6–8 vorliegen. Bemerkenswert ist die gegenüber 2 und 3 geänderte Konfiguration an C-3, die klar aus den NMR-Spektren an der Lage und den beobachteten Kopplungen zu erkennen ist (vgl. 3).

Die Wurzeln und auch die oberirdischen Teile von *Pseudogynopsis sonchoides* (HBK) Cuatr. enthalten weder Furanoeremophilane noch Acetylenverbindungen. Dagegen findet man als Hauptinhaltsstoff einen Polyenaldehyd mit der Summenformel C₁₈H₂₆O. Das UV-Spektrum zeigt, daß ein konjugiertes Tetraen, und das IR-Spektrum, daß ein konjugierter Aldehyd vorliegt. Das ¹H-NMR-

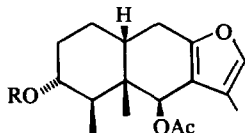
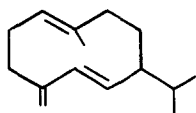
Tabelle 1. ¹H-NMR-Signale von 2–4 und 6–8 (δ-Werte, CDCl₃, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	2	3	4	6	7	8
3-H	ddd 5.43	ddd 5.36	ddd 4.40	ddd 4.68	ddd 4.66	ddd 4.65
6-H	s(br) 6.48	s(br) 6.48	s(br) 6.46	s(br) 6.36	s(br) 6.35	s(br) 6.35
9a-H	dd 2.86	dd 2.85	dd 2.88	d(br) 2.58	d(br) 2.58	d(br) 2.58
12-H	s(br) 7.05	s(br) 7.04	s(br) 7.05	s(br) 7.04	s(br) 7.04	s(br) 7.04
13-H	d 1.86	d 1.84	d 1.82	d 1.86	d 1.86	d 1.86
14-H	s 1.07	s 1.05	s 1.03	s 1.02	s 1.03	s 1.02
15-H	d 0.99	d 0.96	d 0.96	d 1.04	d 1.05	d 1.04
RCO ₂ –	qq 6.09*	qq 6.08*	qq 6.15*	qq 6.04†	qq 5.65‡	qq 6.84
	dq 6.02†	dq 2.02*	dq 2.04*	dq 1.96†	d 2.14‡	s(br) 1.72
	dq 2.02*	dq 1.92*	dq 1.94*	dq 1.88†	d 1.87‡	
	dq 1.98†	qq 5.66‡				
	dq 1.92†	d 2.16‡				
	dq 1.89†	d 1.87‡				

2–4: $J_{2,3} = 10$; $J_{2,3} = 5$; $J_{3,4} = 4$; $J_{4,15} = 7$; $J_{9a,9b} = 17$; $J_{9b,10} = 5$; $J_{12,13} = 1$; 6–8: $J_{2a,3} = J_{3,4} = 10$; $J_{2b,3} = 5$; $J_{4,15} = 7$; $J_{9a,9b} = 17$; $J_{9b,10} = 4$; $J_{12,13} = 1$;

* 6-Angeloyloxy ($J = 7, 1$); † 3-Angeloyloxy ($J = 7, 1$); ‡ 3-Seneciolyloxy ($J = 1, 1$).

Spektrum läßt erkennen, daß der Aldehyd nur mit einer *trans*-konfigurierten Doppelbindung in Konjugation steht. Demnach ist die Aldehydgruppe nicht Teil des Tetraenchromophors, wie schon das stark strukturierte UV-Spektrum vermuten läßt. Das NMR-Spektrum zeigt weiter, daß das Tetraen ethylsubstituiert ist, da nur

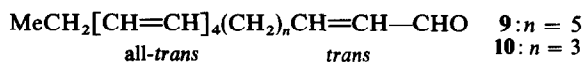


6: R = COCHMe = CHMe (*tr*)

7: R = COCH = CMe₂

8: R = COCHMe = CHMe (*cis*)

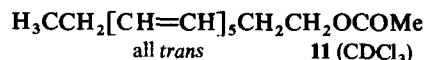
so ein scharfes Methyltriplett zu erwarten ist. Somit kommt dem Aldehyd, den wir Pseudogynoxal nennen möchten, die Konstitution 9 zu. Die Konfiguration folgt aus den IR- und NMR-Daten. Die oberirdischen Teile enthalten neben 9 auch den Aldehyd 10.

Tabelle 2 ¹H-NMR-Daten von 9 und 10 (δ-Werte, 270 MHz)

	9 (C ₆ D ₆)	CDCl ₃	10 (CDCl ₃)
1-H	d 9.34	d 9.52	d 9.51
2-H	ddt 5.91	ddt 6.13	ddt 6.13
3-H	dt 6.07	dt 6.85	dt 6.84
4-H	dt(br) 1.70	ddt 2.34	ddt 2.33
5-H	tt 1.20	tt 1.53	tt 1.53
6-H	m 1.04	m 1.40	m 2.20
7-H	m 1.04	m 1.40	m 5.45
8-H	m 2.09	m 2.21	m 6.05
9-H	dt(br) 5.41	m 5.46	m 6.27
10-H	m 6.17	m 6.04	m 6.50
11-H	m 6.29	m 6.27	m 6.50
12-H	m 6.56	m 6.50	m 6.27
13-H	m 6.56	m 6.50	m 6.05
14-H	m 6.29	m 6.27	m 5.45
15-H	m 6.17	m 6.04	m 2.20
16-H	dt(br) 5.41	m 5.41	t 1.05
17-H	m 2.09	m 2.21	—
18-H	t 0.90	t 1.06	—

$J_{1,2} = 7.5 \text{ Hz}$; $J_{2,3} = 15$; $J_{2,4} = 1$; $J_{3,4} = 6$; $J_{4,5} = 7$; $J_{5,6} = 7$;
 $J_{17,18}$ bzw. $J_{15,16(10)} = 7$.

Die Wurzeln und die oberirdischen Teile von *Pseudogynoxys engleri* Hieron. enthalten ebenfalls ein Polyen und wiederum keine Sesquiterpene oder Acetylene. In diesem Falle handelt es sich offensichtlich um ein konjugiertes Pentaen, das nach dem IR-Spektrum eine Acetat-Gruppe besitzt. Die spektroskopischen Daten sind nur vereinbar mit der Konstitution 11:



Wahrscheinlich sind derartige Polyene für die Gattung *Pseudogynoxys* charakteristisch. Verwandtschaftliche Beziehungen zu anderen Gattungen lassen sich daraus jedoch nicht ableiten. 9–10 dürften biogenetisch den Polyinen nahestehen (vgl. 2). Die Inhaltsstoffe der Gattung *Gynoxys* zeigen dagegen eine enge Beziehung zu den aus *Othonna*- und *Senecio*-Arten isolierten Sesquiterpenen [3, 4].

EXPERIMENTELLES

UV: Beckman DK 1, in Ether; IR: Beckman IR 9, in CCl₄; ¹H-NMR: Bruker WH 270, δ-Werte, TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711, 70 eV. Direkteinlaß. Die luftgetrockneten Pflanzenteile extrahierte man bei RT mit Ether–Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst durch SC (Si gel, Akt. St. II) und dann weiter durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether–Petrol (Sdp. 30–60°) (E–PE)-Gemische.

Gynoxys sancto-antonii Cuatr. (Dr. King, Herbar Nr. 6897, aus Ecuador): 7 g Wurzeln lieferten Spuren von 1, 10 mg 2 (E–PE 1:10) und 20 mg 3 (E–PE 1:10). 32 g oberirdische Teile ergaben 10 mg 5, 5 mg 6 (E–PE 1:3), 3 mg 7 (E–PE 1:3) und 3 mg 8 (E–PE 1:3).

Pseudogynoxys engleri Hieron. (Dr. King, Nr. 6995, aus Ecuador): 10 g Wurzeln ergaben 1 mg 11 (E–PE 1:20) und 38 g oberirdische Teile ebenfalls 1 mg 11.

Pseudogynoxys sonchoides (HBK) Cuatr. (Dr. King, Nr. 6957, aus Ecuador): 12 g Wurzeln ergaben 10 mg 9 (E–PE 1:10). 35 g oberirdische Teile lieferten 20 mg 9 und 3 mg 10 (E–PE 1:10). 3β, 6β-Diangeloyloxy-10β-H-furanoeremophilan (2). Farbloses Öl, IR: C=CCO₂R 1720, 1650 cm^{–1}. MS: M⁺ m/e 414.240 (3%) (ber. für C₂₅H₃₄O₅ 414.241); –C₄H₇CO₂H 314(14); 314–C₄H₇CO⁺ 231(15); 314–C₄H₇CO₂H 214(12); C₄H₇CO⁺ 83(100); 83–CO 55(37).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-77 \quad -81 \quad -93 \quad -168^\circ}$$

3β-Seneciolyloxy-6β-angeloyloxy-10β-H-furanoeremophilan (3). Farbloses Öl, IR: C=CCOOR 1720, 1650 cm^{–1}. MS: M⁺ m/e

414.241 (3%) (ber. für $C_{25}H_{34}O_5$ 414.241); $-C_4H_7CO_2H$ 314(12); $314-C_4H_7CO_2H$ 231(15); $314-C_4H_7CO_2H$ 214(7); $C_4H_7CO_2H$ 83(100); $83-CO$ 55(12). 10 mg 3 in 2 ml MeOH versetzte man mit 0.5 ml 2N KOH. Nach 30 min wurde angesäuert und das Reaktionsprodukt durch DC gereinigt (E-PE 1:1). Man erhielt 3 mg 4, farbloses Öl, IR. OH 3600: $C=C$ CO_2R 1720, 1650 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 332.199 (3%) (ber. für $C_{20}H_{28}O_4$ 332.199).

3 α -Angeloyloxy-6 β -acetoxy-10 β -H-furanoeremophilan (6). Farbloses Öl, IR. $C=CCOOR$ 1725, 1650; OAc 1740, 1240 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 374.208 (5%) (ber. für $C_{22}H_{30}O_5$ 374.209); $-AcOH$ 314(2); $-C_4H_7CO_2H$ 274 (8); $274-AcOH$ 214(100).

3 α -Seneciolyoxy-6 β -acetoxy-10 β -H-furanoeremophilan (7). Farbloses Öl, nicht ganz frei von 6, IR. $C=CCO_2R$ 1720, 1650; OAc 1740, 1240 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 374.208 (4%) (ber. für $C_{22}H_{30}O_5$ 374.209); $-AcOH$ 314(2); $-C_4H_7CO_2H$ 274(7), $274-AcOH$ 214 (95); $C_4H_7CO_2H$ 83(100).

3 α -Tiglinoyloxy-6 β -acetoxy-10 β -H-furanoeremophilan (8). Farbloses Öl, IR. $C=CCO_2R$ 1720, 1650, OAc 1740, 1245 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 374.209 (6%) (ber. für $C_{22}H_{30}O_5$ 374.209); $-AcOH$ 314(3); $-C_4H_7CO_2H$ 274(8); $274-AcOH$ 214 (100).

Pseudogynoxal (9). Gelbgefärbtes Öl, IR. $C=CHO$ (trans) 2740, 1695, 1640, 975; $[CH=CH]_4$ (trans) 3030, 996 cm^{-1} . UV: λ_{max} = 318, 304, 290 nm (ϵ = 48 000, 51 000, 33 000). MS: M^+ m/e 258.198 (100%) (ber. für $C_{18}H_{26}O$ 258.198).

Hexadeca-2,7,9,11,13-pentaen-1-al (10). Gelbliches Öl, nicht ganz frei von 6. IR $C=CHO$ 2740, 1695, 1640, 975; $[CH=CH]_4$ (trans) 3030, 995 cm^{-1} . UV: λ_{max} = 318, 304, 290 nm. MS: M^+ m/e 230.167 (100%) (ber. für $C_{16}H_{22}O$ 230.167).

all-trans-Tetradeca-3,5,7,9,11-pentaen-1-olacetat (11). Gelbgefärbtes Öl, IR. OAc 1740, 1240; $[CH=CH]_5$ (trans) 3030, 1000 cm^{-1} . UV: λ_{max} = 347, 330, 315, 300 nm. MS: M^+ m/e 246.162 (41%) (ber. für $C_{16}H_{22}O_2$ 246.162); $-AcOH$ 186(100).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit Herrn Dr. R. King, Smithsonian Institution, Washington, für das Pflanzenmaterial.

LITERATUR

1. Nordenstam, B. (1975) *Symposium on Biology and Chemistry of Compositae*, Reading.
2. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, New York.
3. Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 3928.
4. Bohlmann, F. und Suwita, A. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 1230.
5. Yoshihara, K., Ohta, Y., Sakai, T. und Hirose, Y. (1969) *Tetrahedron Letters* 2263.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp 776–778 Pergamon Press Printed in England

EIN NEUES GERMACROLID AUS *SIMSIA DOMBEYANA**

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität D-1000 Berlin 12

(Eingegangen 20 August 1976)

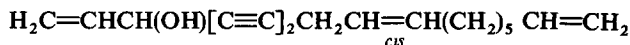
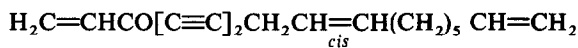
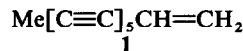
Key Word Index—*Simsia dombeyana*; Heliantheae; Compositae; new germacrolide; acetylenes.

EINLEITUNG

Die große Tribus Heliantheae wird neuerdings teilweise mit der alten Tribus Helenieae vereint und neu in Subtribus aufgeteilt [1]. Es ist daher sicher interessant, möglichst viele Gattungen auf ihre Inhaltsstoffe zu untersuchen, um zu prüfen, wie weit die chemischen mit den botanischen Merkmalen korrelierbar sind. Über die südamerikanische Gattung *Simsia* ist chemisch bisher nichts bekannt. Sie wird in die Subtribus Helianthinae eingruppiert [1]. Einige Vertreter dieser Subtribus enthalten das weitverbreitete Pentainen 1 (*Encelia*, *Helianthella*, *Helianthus*, *Tithonia*, *Wyethia*, *Dracopis*, *Echinacea*, *Ratibida* und *Rudbeckia*) und *Helianthus* sowie *Tithonia*-Arten auch das nicht so häufige Dehydrofalcarinon (2) [2]. Auch die Vertreter der *Rudbeckia*-Gruppen enthalten meistens neben 1 weitere Acetylenverbindungen [2].

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wir haben jetzt einen Vertreter der Gattung *Simsia* untersucht. Die Wurzeln von *S. dombeyana* enthalten wie die Vertreter der Nachbargattung 2 sowie den entsprechenden Alkohol 3 [2]:



Die oberirdischen Teile liefern dagegen in kleiner Menge ein Sesquiterpenlacton, das als Acetat gereinigt wurde. Die massenspektroskopisch ermittelte Summenformel des Acetats ist $C_{17}H_{22}O_5$. Daraus folgt, daß neben der Acetat- und Lacton-Funktion eine weitere Sauerstoffgruppe vorhanden sein muß. Das

* 90. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate' 89. Mitt.: Bohlmann, F., Grenz, M. und Suwita, A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 774.