

414.241 (3%) (ber. für $C_{25}H_{34}O_5$ 414.241); — $C_4H_7CO_2H$ 314(12); 314— C_4H_7CO 231(15); 314— $C_4H_7CO_2H$ 214(7); $C_4H_7CO^+$ 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).

3a-Angeloyloxy-6β-acetoxy-10β-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).

3a-Senecioyloxy-6β-acetoxy-10β-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); $C_4H_7CO^+$ 83(100).

3a-Tiglinoyloxy-6β-acetoxy-10β-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). Gelgefäßtes Öl, IR. $C=CCHO$ (*trans*) 2740, 1695, 1640, 975; $[CH=CH]_4$ (*trans*) 3030, 996 cm^{-1} . UV: $\lambda_{\max} = 318, 304, 290 \text{ nm}$ ($\epsilon = 48\,000, 51\,000, 33\,000$). MS: M^+ m/e 258.198 (100%) (ber. für $C_{18}H_{26}O$ 258.198).

Hexadeca-2,7,9,11,13-pentaen-1-ol (10). Gelbliches Öl, nicht ganz frei von 6. IR $C=CCHO$ 2740, 1695, 1640, 975; $[CH=CH]_4$ (*trans*) 3030, 995 cm^{-1} . UV: $\lambda_{\max} = 318, 304, 290 \text{ nm}$. 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). Gelgefäßtes Öl, IR. OAc 1740, 1240; $[CH=CH]_5$ (*trans*) 3030, 1000 cm^{-1} . UV. $\lambda_{\max} = 347, 330, 315, 300 \text{ nm}$. 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.

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)

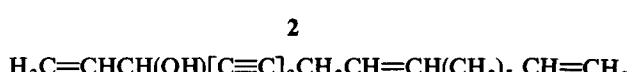
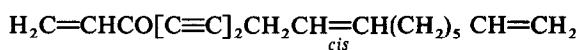
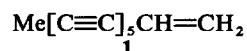
Key Word Index—*Simsia dombeyana*; Heliantheae; Compositae; new germacrolide; acetylenes.

EINLEITUNG

Die große Tribus Heliantheae wird neuerdings teilweise mit der alten Tribus Heleniae 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 weitverbreitet 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 Acetylengrundstoffe [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]:



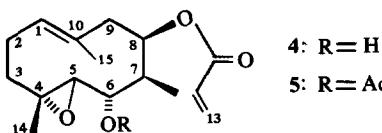
Die oberirdischen Teile liefern dagegen in kleiner Menge ein Sesquiterpenlacton, das als Acetat gereinigt wurde. Die massenspektroskopisch ermittelte Summenformel des Acetats ist $C_{17}H_{22}O_5$. Daraus folgt, daß neben der Acetat- und Lacton-Funktion eine weitere Sauerstoffgruppe vorhanden sein muß.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

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

Tabelle 1. ^1H -NMR-Signale von 4 und 5 (δ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	4 (CDCl_3)	5 (C_6D_6 , 30°)	5 (C_6D_6 , 77°)	J (Hz)
1-H	m 5.37	m 4.8	t(br) 4.76	1.2 = 7.5
2-H	m 2.34		m 1.87	
3-H	m 1.25		m 0.91	
5a-H	m 2.68	d 2.14	d 2.15	5.6 = 3.5
6β-H	dd 4.12	dd 5.22	dd 5.22	6.7 = 11.5
7α-H	m 2.88	d(br) 2.64	ddd 2.70	7.8 = 4
8α-H	m 4.45	d(br) 3.89	ddd 3.89	7.13 =
9α-H	{ m 2.10	d(br) 2.45	dd(br) 2.47	7.13 = 2.5
9β-H			dd 1.54	8α,9α = 3
13-H	s(br) 6.45	s(br) 6.37	dd 6.34	8α,9β = 11
13-H	s(br) 6.16	s(br) 5.40	dd 5.44	9α,9β = 13
14-H	s 1.51	s 1.18	s 1.18	13,13' = 1
15-H	s(br) 1.77	s(br) 1.26	s(br) 1.26	
OAc	—	s 1.69	s 1.67	

^1H -NMR-Spektrum ist bei 30° unscharf und nur die großen Kopplungen sind erkennbar. Jedoch erhält man in Deuteriobenzol bei 77° ein gut aufgelöstes Spektrum. Fast alle Signale lassen sich so eindeutig zuordnen. Durch Entkopplungsexperimente ist auch die Stereochemie zu bestimmen, da die wichtigen Kopplungen auch bei 30° erkennbar sind. Es handelt sich offenbar um das Acetat 5, so daß dem Naturstoff die Struktur 4 zukommen dürfte. Wir möchten ihn Simsiodiol nennen.



Die beobachteten Inhaltsstoffe passen gut zu der botanischen Stellung der Gattung *Simsia*. Das gilt besonders für die Polypine 2 und 3, obwohl auch diese nicht als charakteristisch für die ganze Subtribus gelten können. Die Abtrennung von *Simsia*, die früher als Sektion der Gattung *Encelia* geführt wurde, ist jedoch zweifellos vom chemischen Standpunkt sinnvoll, da die bisher untersuchten Vertreter der Gattung *Encelia* neben 1 nur *p*-Hydroxyacetophenon- und Eudesman-Derivate ergeben haben [3] und keine Germacrolide oder Verbindungen vom Typ 2.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; ^1H -NMR: Bruker WH 270, δ -Werte, TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711,

70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrockenen Pflanzenteile extrahierte man mit Ether-Petrol (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt.-St. II) und anschließend durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether-Petrol (Sdp. 30–60°) (= E-P)-Gemische.

Simsia dombeyana DC. (Dr. R. King, Herbar Nr. 7008, aus Ecuador). 260 g Wurzeln ergaben 15 mg 2 und 20 mg 3. 160 g oberirdische Teile lieferten 10 mg 4 (E-P 1:1).

Simsiodiol (4). Zähes, farbloses Öl, das zur Reinigung in 1 ml CHCl_3 und 0.2 ml Ac_2O unter Zusatz von 10 mg 4-Pyrrolidinopyridin 12 hr bei Raumtemp. stehengelassen wurde. Nach Neutralwaschen reinigte man das erhaltene Acetat durch DC (E-P 1:1). Man erhielt 8 mg 5, farblose Kristalle aus Ether, Schmp. 168–70°. IR (KBr): 1765 (br) (OAc und γ -Lacton) cm^{-1} . MS M^+ m/e 306.147 (0.6%) (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 306.147); $- \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 264 (6); MeCO^+ 43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \begin{matrix} 589 & 578 & 546 & 436 & 365 \text{ nm} \\ +64 & +67 & +77.6 & +111 & +247^\circ \end{matrix}$$

$(c = 0.43, \text{CHCl}_3)$

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

LITERATUR

1. Stuessy, T. F., Biology and Chemistry of Compositae, Symposium Reading 1975.
2. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
3. Bjeldanes, L. und Geissman, T. A. (1969) *Phytochemistry* **8**, 1293; (1971) **10**, 1079; Sims, J. J. und Bergmann, K. A. (1972) *Phytochemistry* **11**, 444; Herz, W., Subramaniam, P. S. und Geissman, R. A. (1968) *J. Org. Chem.* **33**, 3743.