

## WEITERE BISABOLEN-DERIVATE UND ANDERE INHALTSSTOFFE AUS SÜDAFRIKANISCHEN *SENECIO*-ARTEN\*

FERDINAND BOHLMANN, CHRISTA ZDERO und ARVIND ANANT NATU

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

(Eingegangen am 16. März 1978)

**Key Word Index**—*Senecio pubigerus*; *S. longifolius*; *S. brevifolius*; *S. baurii*; *S. macroglossus*; Compositae; new bisabolene derivatives; new acetylenic aldehyde; new aromatic compounds.

**Abstract**—The investigation of additional *Senecio* species afforded five new bisabolene derivatives, two acetylenic compounds and two aromatic compounds, an isoeugenol derivative and a diangelicate. The structures are elucidated by spectroscopic methods. The chemotaxonomic importance of these compounds is briefly discussed.

### EINLEITUNG

Im Rahmen unserer Untersuchungen von Vertretern der Tribus Senecioneae [1] haben wir weitere südafrikanische *Senecio*-Arten untersucht, um festzustellen, ob sich das bisher abzeichnende Bild über charakteristische Verbindungstypen in den einzelnen Gruppen dieser großen Gattung weiter abrundet. Die jetzt untersuchten fünf Arten, deren botanische Stellung noch nicht endgültig geklärt ist, enthalten recht unterschiedliche Verbindungen, die nur teilweise ihre Parallelen bei den bisher untersuchten Vertretern haben.

### DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Während die Wurzeln von *Senecio pubigerus* L. keine definierten Verbindungen ergeben, isoliert man aus den oberirdischen Teilen neben Germacren D (1), Bicyclogermacren (2),  $\beta$ -Farnesen (3) und demschen früher bei *Senecio*-Arten beobachteten Acylpyrrol 4 [2] zwei Bisabolene-Derivate, denen die Konstitutionen 5 und 6 zukommen dürften. Obwohl die Massenspektren kein Molekül-Ion erkennen lassen, sprechen die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten, die beobachteten Verschiebungen nach Zusatz von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  und Doppelresonanz-Experimente für diese Annahme (s. Tabelle 1). Nach Alanat-Reduktion, saurer Aufarbeitung und Acetylierung liefern beide Verbindungen das Acetat 8, sowie in geringer Menge den Aromaten 9. Für die Konstitution des Acetats 8 sprechen vor allem die NMR-Daten. Entkopplungsexperimente zeigen, daß die Signale bei 2.81 und 2.48 mit dem Signal bei 5.48, dem verbreitertem Doppeldoublett bei 6.35 und den Signalen der Vinylprotonen bei 4.95 und 4.85 koppeln. Die kleinen Kopplungen zwischen den Signalen bei 5.84, 2.54 und 5.48 sind nur mit der angegebenen Konfiguration vereinbar. Bei der Bildung von 7 muß unter Wasserabspaltung das ursprünglich vorliegende Cyclohexen-Derivat in ein Dien umgewandelt werden

sein, wobei teilweise durch doppelte Wasserabspaltung auch 9 entsteht.

Die NMR-Spektren von 5 und 6 sind gut vereinbar mit den angegebenen Konfigurationen, obwohl nicht alle Signale 1. Ordnung interpretierbar sind. Die durch Doppelresonanz-Experimente gesicherten Kopplungen stützen diese Strukturen. Modell-Betrachtungen zeigen, daß die Substituenten an C-1, C-5 und C-6 cis-ständig angeordnet sein müssen, da die Kopplungen zwischen 1-H und 6-H bzw. 5-H und 6-H sehr klein sind. Die Signale für 2-H sind leider nicht 1. Ordnung, zu interpretieren was sich auch in anderen Lösungsmitteln oder nach Zusatz von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  nicht ändert. Trotzdem sind alle Daten am besten mit 5 und 6 vereinbar, wobei die absolute Konfiguration nicht angegeben werden kann.

Die Wurzeln von *S. longifolius* L. enthalten neben Ageratochromen (17) die kürzlich aus *Senecio oxyodontus* isolierten Bisabolene-Derivate 10 und 13 [3], während die oberirdischen Teile neben 10 und 13 drei weitere derartige Bisabolene liefern, deren Konstitutionen 11, 12 und 14 sich eindeutig aus den NMR-Spektren (s. Tabelle 2) entnehmen lassen. Die relative Stellung der Acetatgruppe bei 11 ergibt sich aus den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen für 8- und 14-H in den Spektren von 11 und 12, die bei der umgekehrten Stellung der Acetatgruppe nicht erkläbar wären. 14 und 13 wurden mit Mangandioxid in die Chinone 15 und 16 übergeführt. Bei 16 folgt die relative Stellung der beiden Estergruppen aus der Lage des olefinischen Protons des Angelicaesters, wenn man sie mit der bei 15 [3] vergleicht.

Schließlich isoliert man noch ein Isoeugenol-Derivat, dem nach den spektroskopischen Daten die Konstitution 18 zukommen dürfte. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Tabelle 3) zeigt klar, daß die Verbindung ein Geranylether ist. Da die Signale für 3- und 5-H zusammenfallen, muß die Verbindung symmetrisch substituiert sein. Die Lage dieser Signale ist jedoch nicht vereinbar mit einer 1.3.5-O-Substitution, so daß nur die vicinale Anordnung möglich ist.

Die Wurzeln von *S. brevifolius* Hilliard enthalten neben Dammadienon (19) Diinene, denen aufgrund der spektroskopischen Daten die Konstitutionen 20 und 21 zukommen (s. Tabelle 4). Bemerkenswert ist die

\* 154. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 153. Mitt. Bohlmann, F. und Fritz, U. (1978) *Phytochemistry* 17, 1769.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 5-8, 270 MHz

	5 $\text{CDCl}_3$	6 $\text{CDCl}_3$	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\Delta^*$	7	8
1-H	s(br) 5.73	s(br) 5.72	s(br) 5.89	3.17	s(br) 4.51	s(br) 5.48
2-H	m 2.34	m 2.35	m 2.10	1.72	dd(br) 2.60	dd(br) 2.81
2'-H					ddd 2.52	ddd 2.48
4-H	dq 5.77	dq 5.77	dq 5.65	1.60	dd(br) 6.38	dd(br) 6.35
5-H	m 4.52	m 4.52	m 4.40	5.73	d(br) 5.88	d(br) 5.84
6-H	s(br) 2.23	s(br) 2.24	s(br) 2.07	2.63	s(br) 2.31	s(br) 2.54
8-H	m 1.64	m 1.62	m 1.30	2.79 2.0	t 1.76	t 1.55
9-H	m 2.0	m 2.0	m 1.82	1.5	m 2.06	m 2.08
10-H	t(br) 5.14	t(br) 5.14	t(br) 5.23	0.39	t(br) 5.16	t(br) 5.13
12-H	s(br) 1.60	s(br) 1.60	s(br) 1.46	0.27	s(br) 1.63	s(br) 1.62
13-H	s(br) 1.68	s(br) 1.68	s(br) 1.66	0.18	s(br) 1.69	s(br) 1.69
14-H	s 1.39	s 1.39	s 1.36	2.29	s 1.30	s 1.26
15-H	s(br) 1.73	s(br) 1.72	s(br) 1.60	0.30	s(br) 5.06 s(br) 4.96	s(br) 4.95 s(br) 4.85
OH	s 3.21	s 3.18	s 3.22			
OCOR	qq 2.43	tq 2.32	tq 2.03	0.79		s 2.04
	d 1.14	ddq 1.45	ddq 1.57	0.66		
		ddq 1.27	ddq 1.30	0.43		
		t 0.89	t 0.78	0.10		
		d 1.11	d 0.96	0.42		

$J$  (Hz): 1.2 ~ 1.5; 1.6 ~ 2; 2.4 ~ 1; 4.5 = 6; 4.15 = 1.3; 5.6 ~ 2; 8.9 = 9, 10 = 7; bei 7/8: 1.2 = 4; 1.2' = 2; 2.4' = 2', 15 ~ 1.5; 4.5 = 10; 5.6 ~ 1.5.

\* $\Delta$ —Werte nach Zusatz von ca 0.5 Äquivalenten Eu(fod)<sub>3</sub>.

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 11, 12 und 16,  $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz

	11	12	16
1-H	s 6.80	s 6.55	s 6.78
8-H	t(br) 5.62	t(br) 5.27	t 5.70
9-H	dd(br) 2.28	dd(br) 2.39	dd(br) 2.43
10-H	t(br) 5.08	t(br) 5.10	t(br) 5.03
12-H	s(br) 1.57	s(br) 1.56	s(br) 1.58
13-H	s(br) 1.67	s(br) 1.65	s(br) 1.67
14-H	s(br) 5.32	s(br) 5.36	s(br) 5.64
14'-H	s(br) 5.14	s(br) 5.21	s(br) 5.53
15-H	s 2.11	s 2.10	s 2.06
OAc	s 2.32	s 2.28	—
OMe	s 3.77	s 3.88	—
OCOR	qq 6.20	qq 6.08	qq 6.35
	dq 2.03	dq 1.99	dq 2.06
	dq 1.95	dq 1.91	s(br) 2.04
			q 3.05
			d 1.30
			s 1.55

$J$  (Hz): 8.9 = 7; 9, 10 = 7;

Ang: 3', 4' = 7; 3', 5' = 4', 5' = 1.5; Epoxy Ang: 3', 4' = 5.

Tabelle 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 18,  $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz

3,5-H	s 6.61	2'-H	t(br) 5.57
7-H	dt 6.58	4', 5'-H	m 2.04
8-H	dt 6.21	6'-H	t(br) 5.09
9-H	dd 4.73	8'-H	s(br) 1.60
1'-H	d(br) 4.54	9'-H	s(br) 1.68
		10'-H	

$J$  (Hz): 7.8 = 15; 7.9 = 1; 8.9 = 7; 1', 2' = 5', 6' = 7.

Tatsache, daß 20 und 21 eine  $\text{C}_{18}$ -Kette besitzen, während sonst fast nur  $\text{C}_{17}$ -,  $\text{C}_{14}$ - oder  $\text{C}_{13}$ -Acetylenverbindungen in der Gattung *Senecio* beobachtet wurden. Da schon früher gezeigt werden konnte [4], daß die  $\text{C}_{17}$ -Verbindungen, die praktisch immer eine Vinylendgruppe besitzen (22), aus der entsprechenden  $\text{C}_{18}$ -Säure gebildet werden, handelt es sich bei 20 und 21 um Verbindungen, die durch eine Variation in der Anfangsphase der Biogenese von Acetylenverbindungen gebildet werden (s. Schema). Derivate von 22, den Alkohol 23 und das entsprechende Acetat 24, haben wir jetzt, wie schon aus anderen Arten, aus *S. baurii* neben 1 und 2 isoliert.

Die Wurzeln von *S. macroglossus* DC. enthalten neben 25 und 26 das ungewöhnliche Diangelicat 27,

Tabelle 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 20 und 21, 270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ 

	20	21
1-H	t 3.65	d 9.51
2-H	m 1.57	dd 6.12
3-H		dt 6.86
4-H	m 1.32	dt(br) 2.36
5-7-H		{ m 1.53 { m 1.40
8-H	m 2.05	dt(br) 2.07
9,10-H	m 4.47	m 4.45
11-H	d(br) 3.07	d(br) 3.05
16-H	d(br) 4.50	d(br) 4.50
17-H	dq 6.29	dq 6.28
18-H	dd 1.81	dd 1.81

$J$  (Hz): 7.8 = 7; 8.9 = 7; 10, 11 = 6; 16, 17 = 15.5; 16, 18 = 1.5; 17, 18 = 7; bei 20: 1, 2 = 6.5; bei 21: 1, 2 = 7.5; 2, 3 = 15.5; 2, 4 = 1; 3, 4 = 7.5; 4, 5 = 7.

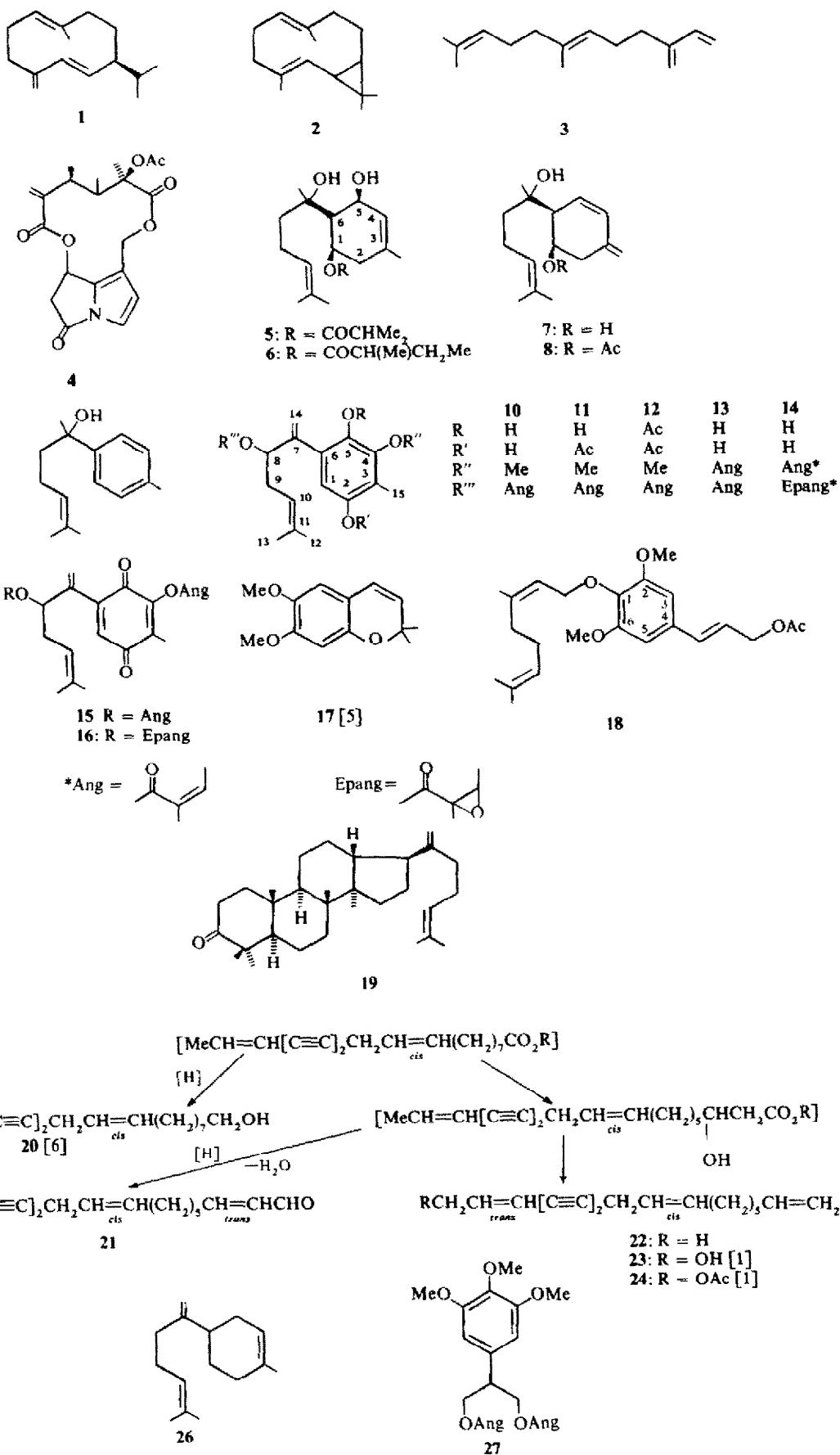


Tabelle 5.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 27, 270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ 

		$\Delta^*$
3,5-H	s 6.50	0.77
7-H	tt 3.38	0.40
8,9-H	dd 4.45	0.34
8,9'-H	dd 4.41	
2,6-OMe	s 3.84	0.44
1-OMe	s 3.83	1.52
OAng	qq 6.07	0.08
	dq 1.92	0.13
	dq 1.87	0.12

$J$  (Hz): 7,8 = 6.5; 8,8' = 9,9' = 11; OAng: 7 und 1.5.

\* $\Delta$ —Werte nach Zusatz von ca 0.2 Äquivalenten  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .

dessen Konstitution wiederum eindeutig aus den spektroskopischen Daten zu entnehmen ist (s. Tabelle 5). Bemerkenswert ist der Effekt von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Zusatz. Offensichtlich wird das Reagenz stärker von den drei vicinalen  $O$ -Methylgruppen als von den Estergruppen komplexiert. Analog beobachtet man auch beim Pyrogalloltrimethylester einen starken Shift des mittleren  $O$ -Methyl-Signals. Die Ergebnisse sind somit nur mit den angegebenen Konstitutionen vereinbar, da beim Vorliegen eines Phloroglucintrinemethylether-Derivats eine analoge Verschiebung nicht denkbar wäre. 27 ist ein bisher nicht beobachteter Naturstofftyp. Vielleicht ist er durch Abbau aus dem entsprechenden Terpen-Derivat gebildet worden. 25 und 27 isoliert man auch aus den oberirdischen Teilen.

Die hier beschriebenen neuen Inhaltsstoffe aus verschiedenen *Senecio*-Arten zeigen erneut die große Variationsbreite in dieser Gattung. Während bereits mehrere Arten gefunden wurden, bei denen die sonst sehr verbreiteten Eremophilene durch Bisabolene ersetzt sind, haben wir bisher Verbindungen vom Typ 18, 20, 21 bzw. 27 noch nicht beobachtet, so daß über ihre chemotaxonomische Bedeutung noch nichts ausgesagt werden kann.

## EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9,  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter,  $\text{CHCl}_3$ . Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit  $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch DC (Si gel GF 254). Als Laufmittel dienten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol-Gemische.

*Senecio pubigerus L.* (*Herbar Nr. 77/344, Botanic Gardens Kirstenbosch*). 180 g oberirdische Teile ergaben 15 mg 1, 10 mg 2, 10 mg 3, 2 mg 4, 10 mg 6 ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol 1:1) und 8 mg 5 ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol 1:1).

$1\beta$ -Isobutryloxy- $5\beta$ -hydroxy-bisabolol (5): Farbloses Öl, IR: OH 3590, 3530 (brückengebunden);  $\text{CO}_2\text{R}$  1740  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  —;  $-\text{H}_2\text{O}$  306.219 ( $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3$  (1%)); 306 —  $\text{Me}$  291(1); 306 —  $\text{H}_2\text{O}$  288(2); 306 —  $\text{C}_3\text{H}_8\text{CO}_2\text{H}$  218(5); 218 —  $^3\text{Me}$  203(10); 218 —  $\text{H}_2\text{O}$  200(28); 200 —  $\text{C}_5\text{H}_8$  132(58);  $\text{C}_5\text{H}_8^+$  93(100);  $\text{C}_5\text{H}_8^+$  92(58);  $\text{C}_5\text{H}_8\text{CO}^+$  71(81);  $\text{C}_5\text{H}_8^+$  69(53).

$$[\alpha]_{24}^A = \frac{589}{+7.8} \frac{578}{+8.1} \frac{546}{+9.5} \frac{436 \text{ nm}}{+19.1^c} (c = 0.74).$$

10 mg 5 in 2 ml absol. THF versetzte man mit 20 mg  $\text{LiAlH}_4$  und erwärmte 2 min auf 70°. Anschließend zersetzte man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und nahm in  $\text{Et}_2\text{O}$  auf. Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol 3:1) erhielt man 1 mg 9 und 3 mg 7. 3 mg 7 in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

versetzte man mit 20 mg 4-Pyrrolidinopyridin [6] und 0.5 ml Acetanhydrid. Nach 12 hr wurde neutral gewaschen und durch DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol 1:3) gereinigt. Man erhielt 3 mg 8, farbloses Öl, IR: OH 3600;  $\text{OAc}$  1740, 1250;  $\text{C}=\text{CH}_2$  890  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  —;  $-\text{H}_2\text{O}$  260.178 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ) (1.5%); 260 —  $\text{AcOH}$  200(7);  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}^+$  109(61);  $\text{C}_5\text{H}_8^+$  92(100);  $\text{C}_5\text{H}_8^+$  69(57);  $\text{H}_3\text{CCO}^+$  43(64).

$1\beta$ -[2-Methylbutryloxy]- $5\beta$ -hydroxybisabolol (6): Farbloses Öl, IR: OH 3590, 3530 (brückengebunden);  $\text{CO}_2\text{R}$  1740  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  —;  $-\text{H}_2\text{O}$  320.235 ( $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$ ) (1.5%); 320 —  $^3\text{Me}$  305(1); 320 —  $\text{H}_2\text{O}$  302(2); 320 —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$  218(4); 218 —  $\text{H}_2\text{O}$  200(25); 200 —  $\text{C}_5\text{H}_8$  132(52);  $\text{C}_5\text{H}_8^+$  93(100);  $\text{C}_5\text{H}_8^+$  92(60);  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$  85(62);  $\text{C}_5\text{H}_8^+$  69(56). 5 mg 6 gaben wie bei 5 mit  $\text{LiAlH}_4$  nach Acetylierung 8.

*Senecio longifolius L.* (*Herbar Nr. 77/1015*). 200 g Wurzeln ergaben 4 mg 17, 11 mg 10 und 8 mg 13, während 1.5 kg oberirdische Teile 2 mg 18 ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol 1:3), 4 mg 12 ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol 1:1), 6 mg 11 ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol 1:1), 6 mg 10, 70 mg 13 und 14 (ca 1:7) ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol 3:1) lieferten. 13 und 14 wurden mit  $\text{MnO}_2$  3 hr oxydiert und durch DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol 1:3) getrennt. Man erhielt 8 mg 15 und 55 mg 6.

*Senecioodontol-2-O-Acetat* (11): Farbloses Öl, IR: OH 3480;  $\text{PhOAc}$  1770;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1725, 1655  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  402.204 (3%) ( $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6$ );  $-\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$  302(74); 302 — Keten 260(88);  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$  83(100).

*Senecioodontol-2,5-O-diacetat* (12): Farbloses Öl, IR:  $\text{PhOAc}$  1770;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1725, 1655;  $\text{C}=\text{CH}_2$  912  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  444.215 (2%) ( $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_6$ );  $-\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$  344(65); 344 — Keten 302(68); 302 — Keten 260(91);  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$  83(100);  $\text{H}_3\text{CCO}^+$  43(42).

$$[\alpha]_{24}^A = \frac{589}{+18.3} \frac{578}{+21.6} \frac{546 \text{ nm}}{+24.2^c} (c = 0.4).$$

6-Methoxy-9-acetoxyisoeugenolgeranylether (18): Farbloses Öl, IR:  $\text{OAc}$  1745; 1240;  $\text{C}=\text{C}$  970  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  388 (0.5%);  $-\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}=\text{CH}_2$  252.100 ( $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$ ) (100); 252 — Keten 210(33);  $\text{C}_5\text{H}_8^+$  69(61);  $\text{H}_3\text{CCO}^+$  43(65).

4-O-Angeloyl-8-desangeloyloxy-8-[2-methyl-2,3-epoxybutyryloxy]-dehydroseneciodontol (16): Gelbliches Öl, IR:  $\text{CO}_2\text{R}$  1750;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1725; Chinon 1670  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  442.199 ( $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_7$ ) (2%);  $-\text{C}_4\text{H}_9\text{OCO}_2\text{H}$  326 (25); 326 —  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{Me})=\text{C}=\text{O}$  244 (58);  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$  83(100).

$$[\alpha]_{24}^A = \frac{589}{+54.6} \frac{578}{+58.9} \frac{546 \text{ nm}}{+69.4} (c = 1.5).$$

*Senecio brevifolius Hilliard* (*Herbar Nr. 77/147*). 35 g Wurzeln ergaben 10 mg 19, 40 mg 21 ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol 1:10) und 5 mg 20 ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol 1:3).

*Senecio macroglossus DC.* (*Herbar Nr. 77/217*). 50 g Wurzeln ergaben 15 mg 25, 10 mg 26 und 20 mg 27 ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol 1:1), während 180 g oberirdische Teile 20 mg 25 und 20 mg 27 lieferten.

*Senecio baurii Oliv.* (*Herbar Nr. 77/143*). 25 g Wurzeln ergaben 3 mg 24 und 1 mg 23, während 230 g oberirdische Teile 15 mg 1, 1 mg 2 und 3 mg 23 lieferten.

*Octadeca-9c,16t-dien-12,14-dien-1-ol* (20): Farbloses Öl, UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$  282, 265, 252 nm; IR: OH 3630;  $\text{C}\equiv\text{C}$  2250;  $\text{C}=\text{C}$  1650, 955  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  258.199 (1%) ( $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$ );  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}^+$  143(72);  $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$  129(73);  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  128(100);  $\text{C}_9\text{H}_7^+$  115(61).

*Octadeca-2t,9c,16t-trien-12,14-dien-1-ol* (21): Farbloses Öl, UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ : 283, 265, 252 nm; IR:  $\text{C}\equiv\text{C}$  2250, 2150;  $\text{CH}=\text{CH}$  CHO 2740, 1700, 1640, 980; tr  $\text{CH}=\text{CH}$   $\text{C}\equiv\text{C}$  953  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  254.167 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$ ) (2%);  $-\text{H}$  253 (2);  $-\text{Me}$  239 (5); 239 —  $\text{CO}$  211(16);  $\text{C}_9\text{H}_7^+$  115(100).

1,2,6-Trimethoxy-8,9-diangeloyloxy-cumol (27): Farbloses Öl, IR:  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720, 1652; Aromat 1590, 1512  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  406.199 (38%) ( $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7$ );  $-\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$  306(100); 306 —  $\text{Me}$  291 (10); 306 —  $\text{O}=\text{C}=\text{C}(\text{Me})=\text{CH}=\text{CH}_2$  224(8); 306 —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$  223(21);  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$  83(100); 83 —  $\text{CO}$  55(69).

*Anerkennung*—Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal, danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizie-

rung des Pflanzenmaterials, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

1. Bohlmann, F., Suwita, A. und Zdero, C. (1970) *Phytochemistry* **17**, 1763.
2. Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 474; Bohlmann, F., Zdero, C. und Snatzke, G. (1978) *Chem. Ber.* (im Druck).
3. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1591.
4. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) in *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
5. Alertsen, A. R. (1955) *Acta Chem. Scand.* **9**, 1725.
6. Steglich, W. und Höfle, G. (1969) *Angew. Chem.* **81**, 1001.