

NEUE PHLOROGLUCIN-DERIVATE AUS LEONTONYX-ARTEN SOWIE WEITERE VERBINDUNGEN AUS VERTRETERN DER TRIBUS INULEAE*

FERDINAND BOHLMANN und ANTOINETTE SUWITA

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

(Eingegangen am 20 April 1978)

Key Word Index—*Leontonyx spathulatus*, *L. squarrosus*, *Relhania pungens*, *Stoebe cinerea*, *S. incana*, *S. sphaeroccephala*, *S. alopecuroides*, *S. vulgaris*, Compositae; new phloroglucinol derivatives; new *p*-hydroxyacetophenone derivatives; new thymol derivatives.

Abstract—The investigation of several South African species of the tribe Inuleae afforded in addition to known compounds 16 new constituents. From *Leontonyx* a group of 9 new phloroglucinol derivatives, from *Stoebe* species two new *p*-hydroxyacetophenone, two thymol and two coumaric acid derivatives and from *Relhania* a new euparine-derivative were isolated. The structures are elucidated mainly by spectroscopic methods. The chemotaxonomic aspects are discussed briefly. The phloroglucinol derivatives, which in part are derived from geraniol, seem to be especially characteristic.

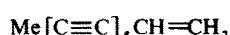
EINLEITUNG

Vertreter des Tribus Inuleae (Compositae) sind in Südafrika besonders weit verbreitet. Die Untersuchung ihrer Inhaltsstoffe ist jedoch noch nicht sehr intensiv verfolgt. Da die Unterteilung dieser Tribus botanisch recht problematisch ist [1], wollen wir versuchen, ob hier die Inhaltsstoffe hilfreich sein können. Die Gattung *Leontonyx*, die nur aus drei Arten besteht, ist bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Aus der großen Gattung *Stoebe* haben wir erst einen Vertreter untersucht [2]. Über die Chemie der Gattung *Relhania* ist dagegen kaum etwas bekannt. Wir haben jetzt zunächst zwei *Leontonyx*-, fünf weitere *Stoebe*-Arten und eine *Relhania*-Art untersucht. Während die *Stoebe*-Arten neben bereits bekannten Verbindungen zwei neue Acetophenon- und zwei neue Thymolderivate ergeben haben, isoliert man aus *Leontonyx spathulatus* und *L. squarrosa* eine Gruppe von neuen Phloroglucinderivaten, die offenbar für die Gattung charakteristisch sind.

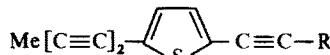
DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die Wurzeln von *Leontonyx squarrosus* DC. enthalten neben dem bekannten Diol 3 [3] die Phloroglucin-Derivate 6, 8, 9 und 11, während die oberirdischen Teile neben 6, 8 und 11 außerdem 4, 5, 7 und 15 liefern. Die Wurzeln von *L. spathulatus* Less. ergaben nur 20, während die oberirdischen Teile 8, 9, 11, 13 und 15 liefern. Die Konstitution aller Ketone werden durch systematische ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen und durch ihre Massenspektren geklärt.

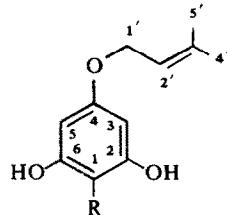
Das ¹H-NMR-Spektrum von 4 lässt sofort erkennen, daß ein symmetrisch substituierter Aromat vorliegen muß (s. Tabelle 1). Die hohe Lage der beiden aromatischen Protonensignale (*s* 5.94) verlangen das Vorliegen eines Phloroglucin-Derivates, das offenbar an der mittleren OH-Gruppe mit einem Dimethylallyl-Rest verestert ist, während dazu in *p*-Stellung eine Propionylgruppe stehen muß [*q* 3.10 und *t* 1.18 (*J* = 7)]. Entsprechend beobachtet man im MS die Abspaltung von Isopren und anschließend



1 [2]



2 R = CH=CH₂ [2]
3 R = CH(OH)CH₂OH



4 R = COCH₂Me
5 R = COCHMe₂
6 R = COCH(Me)CH₂Me
7 R = COC₆H₅

* 158. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 157. Mitt. Bohlmann, F. und Zdroj, C. (1978) *Phytochemistry* 17, 1917.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 4–10, 270 MHz, CDCl_3 , TMS als innerer Standard

	4	5	6	7*	8	9*†	10‡
3-H					2',6'-H	dd 7.65	
5-H	s 5.93	{ s 5.95	{ s 5.94	{ s 6.04	3',5'-H	t(br) 7.50	{ s 6.04
8-H	q 3.10	qq 3.90	tq 3.74	—	4'-H	t(br) 7.56	—
9-H	t 1.18	{ d 1.19	{ ddq 1.85	—	1"-H	—	—
10-H	—		{ ddq 1.42	—	d(br) 3.34	—	—
11-H	—		t 0.92	—	2"-H	tqq 5.22	—
1'-H	d(br) 4.50	d(br) 4.49	d(br) 4.50	d(br) 4.53	4"-H	d 1.73	—
2'-H	tqq 5.45	tqq 5.44	tqq 5.45	tqq 5.47	5"-H	s(br) 4.54	d(br) 4.54
4'-H	s(br) 1.74	s(br) 1.72	s(br) 1.74	s(br) 1.75	2,6-OH	s 8.92	tqq 5.46
5'-H	s(br) 1.81	s(br) 1.79	s(br) 1.80	s(br) 1.82	4-OH	s 6.35	—
OH		s(br) 10.25		s 8.90	OH	—	—
							s 8.82

$J(\text{Hz})$: 8, 9 = 7; 9, 10 = 7; 1',2' = 7; 2',4' = 2', 1.5, bei 6: 9,9' = 14; 10, 11 = 7.

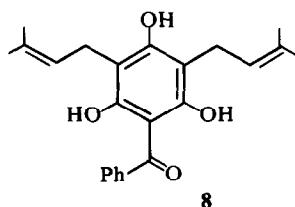
* COC_6H_5 dd 7.65 ($J = 8, 1.5$), t(br) 7.55 ($J = 8$), t 7.48 ($J = 8$); † 4', 5' = H s(br) 2.04; 6'-H t(br) 5.12; 8'-H s(br) 1.67; 9'-H s(br) 1.73; 10'-H s(br) 1.79; ‡ COC_6H_5 dd 7.75 ($J = 8, 1.5$); t(br) 7.51 ($J = 8$); t(br) 7.43 ($J = 8$); 4', 5'-H s(br) 2.12; 6'-H t(br) 5.10; 8'-H s(br) 1.59; 9'-H s(br) 1.67; 10'-H s(br) 1.72; OAc s 1.85.

die von $^1\text{C}_2\text{H}_5$ unter Bildung des entsprechenden Acyl-Kations. Analoge Daten führen zu den Konstitutionen 5–7, wobei sich bei 7 der Benzoylrest durch die charakteristischen NMR-Signale zu erkennen gibt [dd 7.65 (2H, $J = 8$ und 1.5), t(br) 7.55 (1H, $J = 8$), t(br) 7.48 (2H, $J = 8$)]. Auch die Konstitutionen von 8 und 9 ergeben sich aus den NMR-Daten (s. Tabelle 1). Während beim Spektrum von 8 im Aromaten-Bereich nur noch die Signale des Benzoyl-Restes zu beobachten sind, ähnelt das Spektrum von 9 sehr dem von 7. Zusätzliche Signale im Bereich der aliphatischen Protonen und das MS zeigen, daß hier ein Geranylether vorliegen muß. Die Daten des Diacetats 10 bestätigen die Struktur. Das Keton 11 ist isomer mit 9. Das Vorliegen eines C-Geranyl-Derivates wird durch die Bildung eines Triacetats (12) bestätigt. Auch die NMR-Daten sind mit der angegebenen Konstitution gut vereinbar (s. Tabelle 2). Bei 13 wird das Substitutionsmuster durch den Vergleich der NMR-Signale mit denen des entsprechenden Diacetats 14 geklärt (s. Tabelle 2). Auch die Konstitution von 15 ist klar aus den NMR-Daten zu entnehmen. Durch Doppelresonanz-Experimente kann gezeigt werden, daß nur

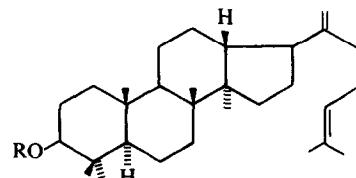
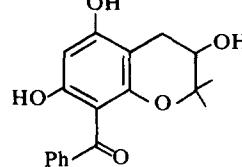
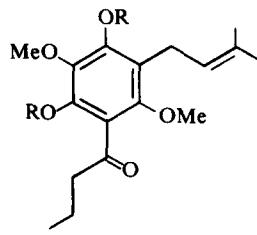
die angegebene Substitution des Dimethylchromans möglich ist. Die freie *p*-Hydroxygruppe erkennt man ebenfalls an der Lage des betreffenden Signals.

Die Wurzeln von *Stoebe cinerea* enthalten das bereits bekannte Angelicat 37 [4] sowie das Carbinol 33, dessen Konstitution klar aus den NMR-Daten (s. Tabelle 3) und dem MS hervorgeht. Die oberirdischen Teile enthalten neben 18, 19 und Squalen zwei *p*-Cumarsäureester, die jedoch nicht trennbar waren. MS und NMR-Spektrum zeigen, daß die Säure mit dem unverzweigten C_{20} -bzw. C_{22} -Alkohol verestert ist (39 und 40).

Die Wurzeln von *Stoebe incana* enthalten 1, 21[5], 31[6], 32[7], 29[8] und 33 sowie das Carbinol 35, dessen Konstitution wiederum aus den NMR-Daten zu entnehmen ist (s. Tabelle 3). Die relative Stellung ergibt sich aus der chemischen Verschiebung der aromatischen Protonen. Die oberirdischen Teile liefern neben 1 die Thymol-Derivate 23[9] und 26[9], sowie 24 und 25, die noch nicht bekannt waren. Auch hier folgen die Konstitutionen eindeutig aus den NMR-Daten (s. Tabelle 4). Die relative Stellung der Esterprotonensignale folgt aus der Lage der Estergruppen.



	9	10	11	12
R	Geran*	Geran	H	Ac
R'	H	Ac	H	Ac
R''	H	H	Geran	Geran



* Geran = Geranyl; *i*Bu = COCHMe_2 ; *i*Val = $\text{COCH}_2\text{CHMe}_2$; Mebu = $\text{COCH}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_5$; Ang = $\text{COC}(\text{Me})=\text{CHMe}$

Tabelle 2. ^1H -NMR-Daten von 11–15

	11	12	13	14	15		
3-H	<i>s</i> 5.94	<i>s</i> 7.00	8-H	<i>t</i> 3.05	3-H	<i>dd</i> 3.61	
1'-H	<i>d(br)</i> 3.37	<i>d(br)</i> 3.22	9-H	<i>m</i> 1.50	4-H	<i>dd</i> 2.78	
2'-H	<i>t(br)</i> 5.27	<i>t(br)</i> 5.05	10-H	<i>t</i> 0.98	4'-H	<i>dd</i> 2.56	
4'-H	<i>s(br)</i> 2.09	<i>s(br)</i> 2.03	1'-H	<i>d(br)</i> 3.30	9-H	<i>s</i> 0.86	
5'-H			2'-H	<i>t(br)</i> 5.20	10-H	<i>s</i> 0.94	
6'-H	<i>t(br)</i> 5.05	<i>t(br)</i> 5.05	4'-H	<i>s(br)</i> 1.67	11-H	<i>d(br)</i> 3.41	
8'-H	<i>s(br)</i> 1.58	<i>s(br)</i> 1.59	5'-H	<i>s(br)</i> 1.73	12-H	<i>tqq</i> 5.33	
9'-H	<i>s(br)</i> 1.65	<i>s(br)</i> 1.67	OCH ₃	$\begin{cases} s 3.89 \\ s 3.90 \end{cases}$	$\begin{cases} s 3.76 \\ s 3.79 \end{cases}$	14-H	<i>d</i> 1.81
10'-H	<i>s(br)</i> 1.80	<i>s(br)</i> 1.71	OAc				
COC ₆ H ₅	<i>dd</i> 7.66	<i>dd</i> 7.80	OH	<i>s</i> 12.83	15-H	<i>s(br)</i> 1.87	
	<i>t(br)</i> 7.57	<i>t(br)</i> 7.58			COC ₆ H ₅	<i>m</i> 7.5–7.3	
	<i>t(br)</i> 7.51	<i>t(br)</i> 7.45			OH	<i>s</i> 12.55	
OH	$\begin{cases} s 10.33 \\ s (br) 6.21 \end{cases}$	$\begin{cases} s 2.31 \\ s 1.74 \\ s 1.99 \end{cases}$				<i>s</i> 6.35	
1-OAc							
3-OAc							
5-OAc							

J(Hz): bei 11: 1'' = 7; bei 13: 8, 9 = 9, 10 = 7; 1', 2' = 7; bei 15: 1, 2 = 1, 2' = 5; 2, 2' = 17; 1', 2' = 7; 2', 4' = 1.5

Tabelle 3. ^1H -NMR-Daten von 33 und 35

	33	<i>J</i> (Hz)	35	<i>J</i> (Hz)
3-H	<i>d</i> 5.69	3, 4 = 10	2-H	<i>d</i> 8.18
4-H	<i>d</i> 6.36	5, 7 = 2	6-H	<i>d</i> 8.37
5-H	<i>d</i> 7.93		8-H	<i>s</i> 2.62
7-H	<i>d</i> 7.50	13, 14 = 16	9-H	<i>d</i> 6.94
10-H	<i>s</i> 2.56		10-H	<i>d</i> 6.54
11-H	<i>s</i> 1.47		12-H	$\begin{cases} s 1.45 \\ 9, 10 = 16 \end{cases}$
12-H			13-H	
13-H	<i>d</i> 6.87		2'-H	<i>qq</i> 6.88
14-H	<i>d</i> 6.48		4'-H	<i>d</i> 2.10
16-H	<i>s</i> 1.44		5'-H	<i>d</i> 2.25
17-H			OH	<i>s</i> 13.93

Tabelle 4. ^1H -NMR-Daten von 24 und 25

	24	25	<i>J</i> (Hz)
2-H	<i>s(br)</i> 6.87	<i>s(br)</i> 6.85	
5-H	<i>d</i> 7.36	<i>d</i> 7.31	5, 6 = 8
6-H		<i>d(br)</i> 7.05	
7-H		<i>s</i> 2.35	
9-H		<i>d</i> 3.02	9, 9' = 5.5
9'-H		<i>d</i> 2.79	
10-H	<i>d</i> 4.52	<i>d</i> 4.54	10, 10' = 12
10'-H	<i>d</i> 4.22	<i>d</i> 4.20	
3-OCOR	<i>d(br)</i> 2.48	<i>tq</i> 2.66	2', 3' ₁ = 7
	<i>m</i> 1.60	<i>ddq</i> 1.87	2', 3' ₂ = 7
	<i>d</i> 1.06	<i>ddq</i> 1.64	3' ₁ , 3' ₂ = 13.5
OAc	<i>s</i> 2.02	<i>t</i> 1.03	3', 4' = 7
		<i>d</i> 1.29	2', 5' = 7

Tabelle 5. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 38

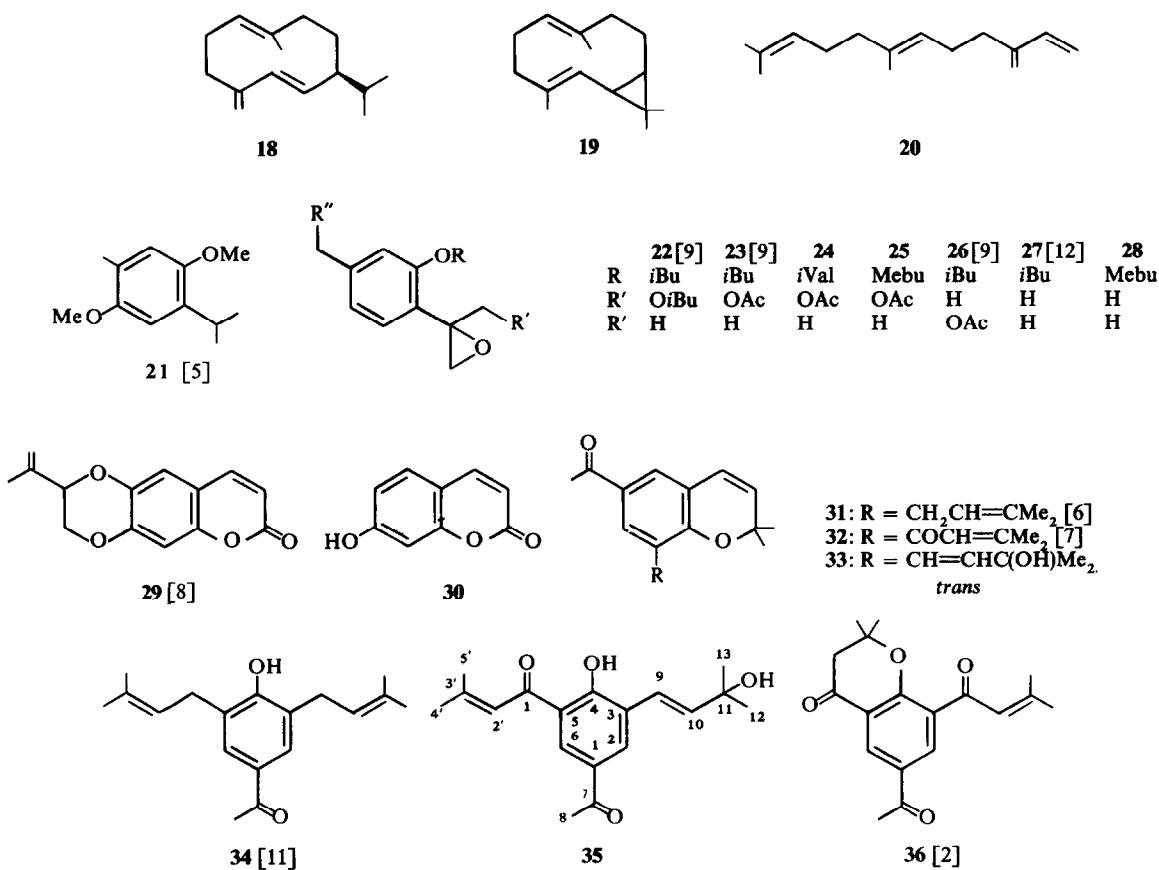
	38		38		J(Hz)
2-H	ddd 5.49	2,3 = 6	11-H	dd 6.50	11, 11' = 1.5
3-H	d 6.42	2, 11 = 1.5	11-H	dd 6.17	
4-H	d 7.45	2,11' = 1.5	CO_2CH_3	s 3.82	
6-H	dd 7.34	4, 6 = 1.5			
7-H	d 6.91	6, 7 = 8	OAc	s 1.94	
8-H	q 5.92	8, 9 = 6	OAng	qq 6.06	3', 4' = 7
9-H	d 1.52			dq 1.97	3', 5' = 1.5
				dq 1.89	4', 5' = 1.5

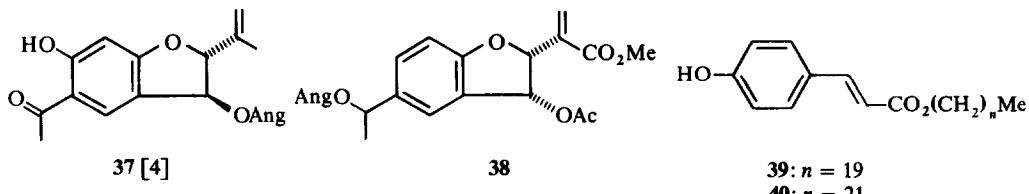
Die Wurzeln von *Stoebe sphaerocephala* enthalten ebenfalls 1, 31 sowie 35, während die oberirdischen Teile neben 1, 18, 34[11] die Thymolderivate 22–25, 27[12] und 28 liefern. Die Wurzeln von *Stoebe alopecuroides* ergeben 1 und 30, die oberirdischen Teile 36[2] und 30, während die Wurzeln von *Stoebe vulgaris* 2, 36 und 29[8] und die oberirdischen Teile 2 und 36 liefern.

Die Wurzeln von *Relhania pungens* L'Hérit ssp. *angustifolius* enthalten die Triterpene 16 und 17 sowie das noch nicht bekannte Euparin-Derivat 38, dessen Konstitution ebenfalls aus den NMR-Daten zu entnehmen ist (s. Tabelle 5). Den entsprechenden Aldehyd haben wir kürzlich aus einer *Macowaniana*-Art, ebenfalls Tribus Inuleae, isoliert [13]. Die oberirdischen Teile liefern 16 und 17 sowie 18.

Überblickt man die vorliegenden Ergebnisse, so erkennt man, daß für die Gattung *Leontonyx* offenbar die Phloro-

glucin-Derivate (4–9, 11, 13 und 15) charakteristisch sind. Ob diese Ergebnisse die vorgeschlagene Eingruppierung in die Gattung *Helichrysum* [1] rechtfertigen, scheint zweifelhaft. Jedoch muß abgewartet werden, ob die große Gattung *Helichrysum* selbst einheitlich ist. Die bisher vorliegenden wenigen Ergebnisse zeigen dafür keine Anhaltspunkte [3]. Die Ergebnisse über die Gattung *Stoebe* zeigen, daß hier wahrscheinlich *p*-Hydroxyacetophenon-Derivate vom Typ 31–36 typisch sind, obwohl vereinzelt derartige Verbindungen auch in ganz anderen Gattungen beobachtet werden, jedoch nie als wesentliche Inhaltsstoffe. 29 haben wir auch bei *Phaenocoma*, ebenfalls Tribus Inuleae, gefunden [8]. Für die Gattung *Relhania* kann von charakteristischen Verbindungen noch nicht geredet werden. 38 ist zwar ein etwas ungewöhnlicher Typ, jedoch müssen zweifellos weitere Arten untersucht werden. Orientierende Untersuchungen weiterer Arten haben lediglich 1 ergeben.





EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70eV, Direkteinlaß. Die lufttrockenen, zerkleinerten, im Frühjahr 1977 in Natal bzw. auf dem Tafelberg gesammelten Pflanzenteile extrahierte man mit Et_2O -Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Et_2O -Petrol (= E/PE)-Gemische. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Verbindungen.

Leontonyx spathulatus Less. (Herbar Nr. 77/332). 10 g Wurzeln ergaben 10 mg 20, während 150 g oberirdische Teile 2 mg 13 (E/PE 1:1), 3 mg 9 (E/PE 1:1), 6,5 mg 11 (E/PE 2:1), 15 mg 8 (E/PE 2:1) und 2 mg 15 (E/PE 2:1) lieferten.

Leontonyx squarrosus DC. (Herbar Nr. 77/122). 6 g Wurzeln ergaben 3 mg 6 (E/PE 1:1), 7,5 mg 8, 7,5 mg 11 und 4 mg 3, während 120 g oberirdische Teile 15 mg 6, 12 mg 5 (E/PE 1:1), 6 mg 4 (E/PE 1:1), 60 mg 7 (E/PE 1:1), 15 mg 8, 60 mg 11 und 15 mg 15 lieferten.

Stoebe cinerea Thunb. (Herbar Nr. 77/290). 30 g Wurzeln ergaben 2 mg 37 und 2 mg 33 (E/PE 2:1), während 140 g oberirdische Teile 10 mg 18, 10 mg 19, 10 mg Squalen und 10 mg 39 und 40 (ca 1:1) (E/PE 1:1) lieferten.

Stoebe incana Thunb. (Herbar Nr. 77/337). 85 g Wurzeln ergaben 3 mg 1, 4 mg 21, 9 mg 31, 18 mg 34, 17 mg 32, 10 mg 29, 3 mg 33 und 10 mg 35 (E/PE 2:1), während 250 g oberirdische Teile 0,1 mg 1, 12 mg 25 (E/PE 1:3), 4 mg 24 (E/PE 1:3), 10 mg 23 und 5 mg 26 lieferten.

Stoebe sphaerophala (Herbar Nr. 77/334). 20 g Wurzeln ergaben 0.1 mg 1, 1 mg 31 und 2 mg 34, während 100 g oberirdische Teile 18 mg 18, 0.1 mg 1, 10 mg 27, 2 mg 28, 1 mg 34, 10 mg 22, 5 mg 23, 1 mg 24, 5 mg 25 und 1 mg 34 lieferten.

Stoebe alopecuroides Less. (Herbar Nr. 73/76). 100 g Wurzeln ergaben 0.5 mg 1 und 10 mg 30, während 200 g oberirdische Teile 50 mg 36 und 50 mg 30 lieferten.

Stoebe vulgaris Levyns (Herbar Nr. Hilliard 5579). 150 g Wurzeln ergaben 6 mg 2, 10 mg 36 und 10 mg 29, während 250 g oberirdische Teile 3 mg 2 und 200 mg 36 lieferten.

Relhania pungens L'Herit ssp. *angustifolius* (Herbar Nr. 77/188). 200 g Wurzeln ergaben 150 mg 17, 15 mg 16 und 5 mg 38 (E/PE 1:1), während 150 g oberirdische Teile 3 mg 18, 10 mg 17 und 2 mg 16 lieferten.

2,4,6-Trihydroxy propiophenon-4-O-3'-3'-dimethylallyl-ether (4). Farbloses Öl, IR: OH 3600; (chelatisiert) 3500–2600; CO 1630 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 250.121 (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 250.121) (10%); – Isopren 181 (26); 182 – ${}^2\text{C}_2\text{H}_5$ 153 (100); C_5H_9^+ 69 (49).

2,4,6-Trihydroxy isobutyrophenon-4-O-3',3'-dimethylallylether
 (5). Farbloses Öl, IR: OH 3600 (chelatisiert) 3500-2600; CO
 1630 cm^{-1} MS: M^+ *m/e* 264. 136 (ber. für $C_{15}H_{20}O_4$ 264. 136)

2,4,6-Trihydroxy-2-methyl butyrophenon-4-O-3',3'-dimethyl-allylather (6): Farbloses Öl. IR: OH 3600; (schelatisiert) 3500.

allylether (6): Farbloses Öl, IR: OH 3600; (chelatisiert) 3500–2600; CO 1630 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 278.152 (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 278.152) (14 %) — $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ 221(10); — $\text{C}_5\text{H}_8\cdot$ 210(14); 210 — $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ 152(100); $\text{C}_5\text{H}_6\cdot$ 69(31).

153(100); C_4H_9O 69(31).
2,4,6-Trihydroxybenzophenon-4-O-3',3'-dimethylallylether (7).
 Farbloses Öl; OH 3500–2600; (chelatisiert); CO 1630 cm^{-1} .
 MS: M^+ *m/e* 298.121 (ber. für $C_{18}H_{18}O_4$ 298.121) (28 %);
 $-C_5H_8$ 230(35); $-C_6H_5$ 229(82); 230 $-C_6H_5$ 153(25);
 C_6H_5CO 105(44); C_6H_9O 69(100).

2,4,6-Trihydroxy-3,5-di-(3',3'-dimethylallyl)-benzophenon (8). Farbloses Öl; IR: (chelatisiert) 3500–2600; CO 1630 cm^{-1} . MS:

M^+ m/e 366.183 (ber. für $C_{23}H_{26}O_4$ 366.183) (100 %); $C_6H_5CO^+$ 105(58); $C_6H_5^+$ 69(72).

2,4,6-Trihydroxy benzophenon-4-O-geranylether (9). Farbloses Öl, IR: OH (chelatisiert) 3500–2600; CO 1630 cm^{-1} . 10 mg 9 in 2 ml CH_2Cl_2 erwärmte man unter Zusatz von 20 mg 4-Pyrrolidinopyridin und 0.1 ml Ac_2O 30 min auf 60°. Nach DC (E/PE 1:1) erhielt man 7 mg 10, farbloses Öl, IR: Ph OAc 1780; Ph CO 1680 cm^{-1} . MS: $\text{M}^+/\text{m/e}$ 450.204 (ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_6$ 450.204) (1%); - Keten 408(2); 408 - Keten 366(2); - $\text{C}_{10}^{19}\text{H}_{15}^{15}$ 315(15); 366 - $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ 230(70); 230 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ 153(9); $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 136(28); $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ 105(20); C_6H_5^+ 69(100).

2,4,6-Trihydroxy-3-geranyl benzophenon (11). Farbloses Öl, IR: OH (chelatisiert) 3500–2600; CO 1630 cm^{-1} . MS: M⁺ *m/e* 366.183 (ber. für C₂₃H₂₂O₄ 366.183) (72%); –C₉H₁₅ 243(100); C₆H₅CO⁺ 105(74); C₃H₆⁺ 69(63). 5 mg 10 wurden wie oben acetyliert. Nach DC (E/PE 1:1) erhielt man 4 mg 12, farbloses Öl. IR: Ph OAc 1780; PhCO 1680 cm^{-1} .

2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxy-5-(3',3'-dimethylallyl)-butyrophenon (13). Farbloses Öl, IR: OH 3600; HO Ph CO 3500–2600, 1620 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 392.184 (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_6$ 392.184) (8%); $-\text{C}_6\text{H}_5$ 349.165 (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_6$ 349.165) (100). 2 mg 13 wurden wie oben acetyliert. Nach DC (E/PE 1:1) erhielt man 2 mg 14 farbloses Öl, IR: Ph OAc 1780; Ph CO 1680, 1625 cm^{-1} .

3,5,7-Trihydroxy-6-(3',3'-dimethylallyl)-8-benzoyl-3,4H,2,2-di-methylchromen (15): Farbloses Öl, IR: OH 3600; HOPH CO 3500–2600, 1610 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 382.178 (ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_5$ 382.178) (100%); $-\text{Me}$ 367(10); $-\text{OH}$ 365 (42); $-\text{H}_2\text{O}$ 364 (19); $-\text{Me}$ 349 (60); C: H CO $^+$ 105(48).

10-Acetoxy-8,9-epoxy-thymol-(2'-methylbutyryl bzw. isovalerat) (24 und 25). Farbloses, nicht trennbares öliges Gemisch, IR: OAc 1750, 1235; Ph OCOR 1750 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 306.147 (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 306.147) (3%). – $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ 204(9). 204 – Keten 162(57); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 85(41); 85 – CO 57(100); CH_3CO^+ 43(47).

8,9-Epoxy thymol-(2'-methylbutyrat) (28). Farbloses, nicht frei von 27 erhaltenes Öl, IR: Ph O COR 1760 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ identisch mit dem von 27, lediglich Signale für den Esterrest unterschiedlich: *tq* 2.66 (1H, $J = 7,7$), *ddq* 1.63 (1H, $J = 14,7,7$), *ddq* 1.88 (1H, $J = 14,7,7$), *t* 1.04 (3H, $J = 7$).

2,2-Dimethyl-6-acetyl-8-(3'-hydroxy-3'-methylbut-2'-enyl)-chromen (32). Farbloses Öl, IR: OH 3610; Ph CO 1680; Ph-CH=CH 1640, 980 cm^{-1} . MS: *m/e* 302.152 (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 302.152) (20 %); $-\text{Me}$ 287(41); $-\text{H}_2\text{O}$ 284(15); 284 $-\text{Me}$ 269(79); C_6H_5 43 (100).

2-(3'-Hydroxy-3'-methyl-but-2t-enyl)-5-senecioyl-p-hydroxy-acetophenon (35): Farbloses Öl, IR: OH 3600; OH (chelatisiert) 3500-2600; PhCO 1690, 1600; Ph CH=CH 1645, 980 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 286.157 (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$ 286.157) (100%); - $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}'$ 229(13).

2-(1'-Carbomethoxyvinyl)-2'-3-acetoxy-5-(1'-angelyloxyethyl)-2,3-dihydrobenzofuran (38): Farbloses Öl, IR: OAc 1745, 1235; $\text{C}=\text{C CO}_2\text{R}$ 1720 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 388.152 (ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 388.152) (10%); $-\text{AcOH}$ 328(22); $-\text{OAng}$ 289(35); 328 - Ang OH 228(27); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 83(100); 83 - CO 55(34); 43(45).

p-Cumarsäure-eicosyl-bzw. dokosylester (39 und 40). Farbloses Öl, IR: OH 3600; Ph C=C CO₂R 1720, 1605, 990 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 472.392 (5 %) und 444.360 (5 %) (ber. für C₂₁H₃₂O₃ bzw. C₂₉H₄₈O₃ 472.392 und 444.360) HOC₆H₄CH=CHCO₂⁻ H⁺ 164(100); HOC₆H₄CO⁺ 147(32).

Anerkennung—Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, Univ. of Natal, danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

1. Merxmüller, H., Leins, P. und Roessler, H. (1977) In *Biology and Chemistry of Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. L., eds) pp. 577-602. Academic Press, London.
2. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1972) *Chem. Ber.* **105**, 2604.
3. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) in *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
4. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1970) *Chem. Ber.* **103**, 90.
5. Anthonsen, T. und Kjoesen, B. (1971) *Acta Chem. Scand.* **25**, 390.
6. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1975) *Chem. Ber.* **108**, 26.
7. Le Van, N. (1977) Dissertation T.U., Berlin.
8. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1973) *Phytochemistry* **12**, 726.
9. Bohlmann, F., Niedballa, U. und Schulz, J. (1969) *Chem. Ber.* **102**, 864.
10. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 791.
11. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1970) *Chem. Ber.* **103**, 90.
12. Bohlmann, F. und Lonitz, M. (1978) *Chem. Ber.* **111**, 254.
13. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* **16**, 1583.
14. Mills, J. S. (1956) *J. Chem. Soc.* 2196.