

Table 1. $^1\text{H-NMR}$ -data of **5** and **6** (270 MHz, δ -values, TMS as internal standard, CDCl_3)

	5	6
1-H	<i>d</i> (br) 8.21	<i>dd</i> 6.92
2-H	<i>dd</i> 7.30	<i>dddd</i> 6.03
3 α -H	} <i>d</i> (br) 7.23	<i>dddd</i> 2.57
3 β -H		<i>dldl</i> 2.27
4-H	—	<i>dq</i> (br) 3.99
12-H	<i>s</i> (br) 7.71	<i>s</i> (br) 7.73
13-H	<i>s</i> (br) 5.38	<i>d</i> (br) 5.43 <i>d</i> (br) 5.37
14-H	<i>s</i> 3.06	<i>s</i> 10.57
15-H	<i>s</i> (br) 2.97	<i>d</i> 1.21
OAc	<i>s</i> 2.13	<i>s</i> 2.09

$J(\text{Hz})$: **5**: 1,2 = 8; 2,3 = 7; **6**: 1,2 = 9.5 1,3 α = 3; 2,3 α = 3; 2,3 β = 7; 3 α ,3 β = 17; 3 α ,4 = 7,3 β ,4 = 1; 4,15 = 7; 13,13 = 13.

Guatemala, voucher RMK 7264) was extracted with Et_2O -petrol (1:2) and the extract separated first by column chromato-

graphy (Si gel, act. grade II) and further by TLC (Si gel, GF 254) using Et_2O -petrol mixtures as solvents. 80 g of roots afforded 7 mg **1**, 8 mg **6** (Et_2O -petrol, 1:3), 30 mg **2**, 3 mg **4**, 20 mg **5** (Et_2O -petrol, 1:3) and 120 mg **3**.

13-Acetoxy-1,2,3,4-tetrahydrocycalol methyl ether (5). Colourless crystals from Et_2O -petrol, mp 83°. IR OAc 1750, 1240; benzofuran 1640, 1603, 1515 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 298.121 (68%) (calc. for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 298.121); $-\text{CH}_3$ 283 (1); $-\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 256 (25); $-\text{AcOH}$ 238 (48); 238 $-\text{CH}_3$ 223 (100) MeCO^+ 43 (63).

13-Acetoxy-14-oxocycalohastin (6). Colourless oil, IR OAc 1750, 1240; CHO 1690; aromat 1600, 1555; $\text{C}=\text{C}$ 1630 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 314.115 (33%) (calc. for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$); $-\text{C}_3\text{H}_7$ 271 (4), $-\text{AcOH}$ 254 (55); 254 $-\text{CH}_3$ 239 (100), 239 $-\text{CO}$ 211 (47); MeCO^+ 43 (28).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+61.7} + \frac{578}{+65.7} + \frac{546}{+80.3} + \frac{436}{+215.5} (c = 0.76)$$

Acknowledgement—We thank Dr. R. M. King Smithsonian Institution, Washington, for the plant material and the 'Deutsche Forschungsgemeinschaft' for the support of this work.

LITERATURE

- Hayashi, K., Nakamura, N. and Mitsuhashi, H. (1973) *Phytochemistry* **12**, 2931
- Correa, J. and Romo, J. (1966) *Tetrahedron* **22**, 685.
- Bohlmann, F., Zdero, C. and Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 474

Phytochemistry, 1978, Vol. 17, pp. 566–567 Pergamon Press. Printed in England

NEUE NEROLIDOL-DERIVATE AUS *AGERATINA ASCHENBORNIA**

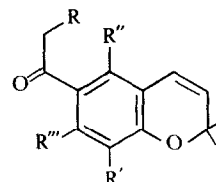
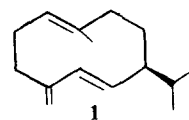
FERDINAND BOHLMANN und LOTHAR FIEDLER

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

(Eingegangen am 9 September 1977)

Key Word Index—*Ageratina aschenbornia*; Compositae; new nerolidol derivatives.

Die Wurzeln der in Mittelamerika heimischen *Ageratina aschenbornia* (Schauer) K. et R. (Tribus Eupatorieae) enthalten neben Germacren D (**1**) die Chromene **2–6**. Auch die oberirdischen Teile liefern **1**, **2** und **6** sowie drei Sesquiterpenalkohole, denen auf Grund spektroskopischer Daten die Konstitutionen **7–9** zukommen. **7** haben wir kürzlich aus *Eupatorium perfoliatum* isoliert [1]. Für die Konstitution **9** spricht neben den NMR-Daten das Fragmentierungsverhalten im Massenspektrometer. Auch die Daten des nach Acetylierung erhaltenen Acetats **10** bestätigen die Struktur. Wir möchten **9** Ageraborniol nennen. Über die Konfigurationen an C-7 und C-8 sind noch keine Aussagen möglich. Nerolidol-Derivate haben wir vor allem aus *Brickellia*-Arten isoliert [2]. Allerdings enthält auch *Ageratina boustomenta* (fälschlich als *A. scorodonioides* bezeichnet) ein typisches Nerolidol-Derivat [3]. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob diesen Verbindungen chemotaxonomische Bedeutung zukommt.



	2(4)	3(3)	4(4)	5(5)	6(4)
R	= H	OiBu*	OAc	H	H
R'	= H	H	H	OMe	OMe
R''	= H	H	H	OH	H
R'''	= OH	OH	OH	H	OH

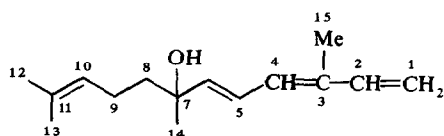
* iBu = isobutyryl.

* 128. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate'; 127. Mitt. Bohlmann, F. und Suwita, A. (1978) *Phytochemistry* **17**, 567

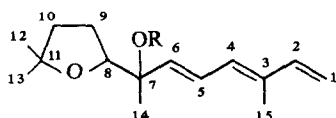
Table 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **8**, **9** und **10** (CDCl_3 , 270 MHz, δ -Werte)

	8	9	10
1c-H	<i>d</i> (br) 5.21	<i>d</i> (br) 5.03	<i>d</i> (br) 5.03
1t-H	<i>d</i> (br) 5.05	<i>d</i> (br) 5.21	<i>d</i> (br) 5.20
2-H	<i>dd</i> 6.42	<i>dd</i> 6.40	<i>dd</i> 6.40
4-H	<i>d</i> 6.08	<i>d</i> (br) 6.05	<i>d</i> (br) 6.05
5-H	<i>dd</i> 6.59	<i>dd</i> 6.55	<i>dd</i> 6.58
6-H	<i>d</i> 5.81	<i>d</i> 5.87	<i>d</i> 5.87
8-H	<i>m</i> 1.60	<i>t</i> 3.87	<i>t</i> 4.11
9-H	<i>m</i> 2.02	<i>m</i> 1.89	<i>m</i> 1.8–2.1
10-H	<i>t</i> (br) 5.13	<i>m</i> 1.89	<i>m</i> 1.8–2.1
12-H	<i>s</i> (br) 1.59	<i>s</i> 1.25	<i>s</i> 1.49
13-H	<i>s</i> (br) 1.67	<i>s</i> 1.15	<i>s</i> 1.51
14-H	<i>s</i> 1.31	<i>s</i> 1.37	<i>s</i> 1.51
15-H	<i>d</i> 1.87	<i>d</i> 1.87	<i>d</i> 1.85
OAc	—	—	<i>s</i> 1.97

J (Hz): 1c,2 = 10; 1t,2 = 17; 4,5 = 10; 4,15 = 1; 5,6 = 15; 8,9 = 7; 9,10 = 7.



7: *cis*
8: *trans*



9: R = H **10:** R = Ac

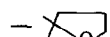
EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270, δ -Werte; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direktionlaß. Die luft-trocken zerkleinerten Pflanzenteile (Herbar Nr. RMK 7268) 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 DC (Si gel GF 254). Als Laufmittel dienten Et_2O -Petrol-Gemische. 80 g Wurzeln ergaben 60 mg **1**, 28 mg **2**, 18 mg **3**, 47 mg **4**, 17 mg **5** und 11 mg **6**, während 110 g oberirdische Teile 290 mg **1**, 12 mg **7**, 11 mg **8** (beide Et_2O -Petrol, 1:3), 24 mg **9** (Et_2O -Petrol, 1:3), 14 mg **2** und 10 mg **6** lieferten.

3(Z)-6,7-Dihydro-5,6-dehydro-7-hydroxy-α-farnesen (7). Farbloses Öl, UV: λ_{max} = 279, 268, 259 nm (Et_2O), IR: OH 3602; C=C 3080, 1620; *trans* CH=CH 970; —CH=CH₂ 990, 920 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 220.182 (4%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ 220.182); —H₂O 202 (6); $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ 69 (100).

3(E)-6,7-Dihydro-5,6-dehydro-7-hydroxy-α-farnesen (8). Farbloses Öl, IR: OH 3600; *tr* CH=CH 1645, 975; CH=CH₂ 990, 905 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 220.182 (3%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ 220.182); — $\text{Me}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2^+$ 137 (52); $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2^+$ 69 (100).

Ageraborniol (9). Farbloses Öl, IR: OH 3600; C=C 3080, 1620; *trans* CH=CH 985; CH=CH₂ 915 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 236.178 (82%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 236.178); — CH_3 221 (27);



— 137 (22); C_7H_9^+ 93 (100). 20 mg **9** in 1 ml Ac_2O erwärmte man mit 0.05 ml Py und 50 mg NaOAc 5 Stunden zum Sieden. Nach DC (Et_2O -Petrol 1:10) erhielt man 5 mg **10**. farbloses Öl, IR: OAc 1740, 1255; *trans* CH=CH 970; CH=CH₂ 990, 900 cm^{-1} .

Anerkennung—Herrn Dr. R. M. King, Smithsonian Institution, Washington, danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 1321.
2. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1969) *Tetrahedron Letters* 5109; Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 1436.
3. Bohlmann, F., Jakupovic, J. und Lonitz, M. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 301.
4. Anthonsen, T. (1969) *Acta Chem. Scand.* **23**, 3605.
5. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 295.

NEW SESQUITERPENES FROM *PETERAVENIA SCHULTZII**

FERDINAND BOHLMANN and ANTOINETTE SUWITA

Institute of Organic Chemistry, Technical University, D 1000 Berlin 12, Germany

(Received 9 September 1977)

Key Word Index—*Peteravenia schultzii*; Eupatorieae; Compositae; new nerolidol derivative; new eudesmane ketone.

The roots of *Peteravenia schultzii* (Schmitts.) K. et R. afford, together with the known nerolidol derivative **1**, a second one, the structure being elucidated as **2** by

spectroscopic methods (see Table 1). However the configurations at C-7, 9 and 10 are not clear. Further, a new selinene derivative has been isolated. Its structure follows mainly from detailed NMR investigations; all data (Table 2) are in agreement with γ -selinen-8-one (**3**). The aerial parts also contain **1** and **3** together with germacrene D (**4**). The presence of the nerolidol deriva-

* Part 127 in the series 'Naturally Occurring Terpene Derivatives'; Part 126.: Bohlmann, F. and Suwita, A. (1978) *Phytochemistry* **17**, 560.