

NEUE SESQUITERPENE UND ACETYLENVERBINDUNGEN AUS *CINERARIA*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN und WOLF-RAINER ABRAHAM

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

(Eingegangen am 17 Februar 1978)

Key Word Index—*Cineraria albicans*; *C. decipiens*; *C. deltoidea*; *C. dieterlenii*; *C. geifolia*; *C. lyrata*; *Senecio deltoideus*; Compositae; new sesquiterpenes; enol lactones; new acetylenes.

Abstract—The investigation of several members of the South African genus *Cineraria* affords, in addition to known compounds, several new eremophilene derivatives together with modified types all derived from a carbon skeleton where the 5-methyl has migrated to C-6. Some of these compounds are transformed to unusual enol lactones. Furthermore some derivatives of himachalene are present. All species also contain C_{11} -acetylenes, most of which are new. *Senecio deltoideus* also contains some of these compounds. The chemotaxonomic situation is discussed.

EINLEITUNG

Vertreter der weitgehend südafrikanischen Gattung *Cineraria*, die etwa 50 Arten umfaßt [1], sind bisher praktisch noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Lediglich *C. cruenta* Mars. ex L'Hérit (= *Senecio cruentus*) ist auf Anthocyane untersucht [2]. Im Hinblick auf die in Arbeit befindliche Neugruppierung der Tribus Senecioneae [3] war es interessant, nähere Einblicke in die Natur der hier zu findenden Inhaltsstoffe zu bekommen. Wir haben daher zehn südafrikanische Arten bzw. Varietäten näher untersucht. Außerdem wurde *Senecio deltoideus* in die Untersuchung einbezogen, da die Inhaltsstoffe ähnlich sind.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die untersuchten *Cineraria*-Arten enthalten in wechselnden Mengen und Zusammensetzungen (s. Tabelle 6) die in den Formelschemata zusammengestellten Verbindungen. Während die Kohlenwasserstoffe 1–5 in der Tribus Senecioneae weit verbreitet sind, wurden die Acetylenverbindungen 9 und 12 bisher nur aus *Gamolepis tagetes* isoliert [4]. Die Konstitutionen der übrigen z.T. sehr schwer trennbaren Acetylenverbindungen folgen aus den UV-Spektren und den NMR-Spektren (s. Tabelle 1). Bis auf 17, 18, 42 und 43 handelt es sich wie bei 9 und 12 um C_{11} -Verbindungen, die bisher nicht in der Natur beobachtet wurden. Auch die meisten der übrigen Verbindungen kommen in fast allen Arten vor (s. Tabelle 6). Besonders charakteristisch für die Gattung sind offenbar 20 und die davon abgeleiteten Sesquiterpene.

Die Struktur von 20 folgt eindeutig aus den spektroskopischen Daten (s. Tabelle 2). Das bei sehr tiefen Feldern liegende Signal für 1-H ist charakteristisch für eine derartige Anordnung [5]. Auch das Vorliegen einer β -Angeloyloxy-Gruppe folgt aus dem NMR-Spektrum.

* 151. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 150. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry*. Im Druck; zugleich 247. Mitt. in der Serie "Polyacetylenverbindungen"; 246. Mitt. Bohlmann, F., Stöhr, F. und Staffeldt, J. (1978), *Chem. Ber.* Im Druck.

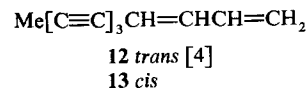
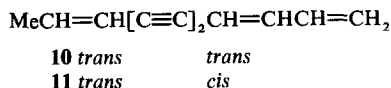
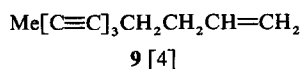
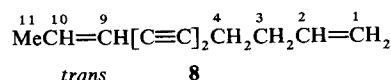
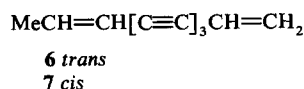
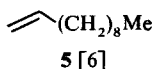
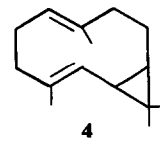
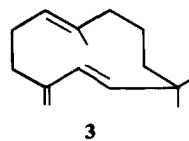
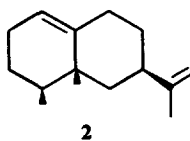
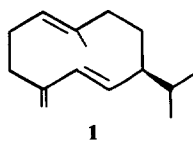
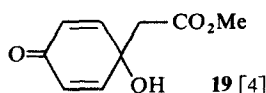
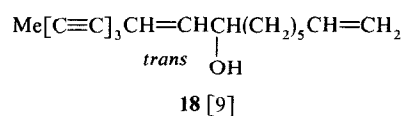
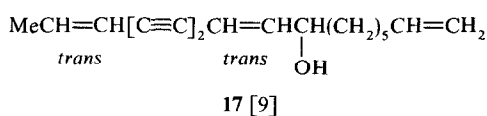
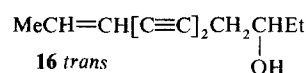
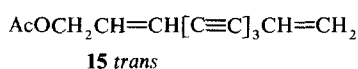
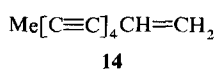


Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von 6–8, 10, 11 und 13–16 (270 MHz, TMS als innerer Standard, CDCl_3)

6	7	8	10	11	13	14	15	16
1t-H } m 5.86* }	m 5.86*	ddt 5.08	$d(br)$ 5.33	$d(br)$ 5.40	$d(br)$ 5.44	m 5.84* }	m 5.85* }	t 0.94
1c-H } m 5.69* }	m 5.69*	ddt 5.03	$d(br)$ 5.20	$d(br)$ 5.31	$d(br)$ 5.35	m 5.69* }	m 5.70* }	m 1.55
2-H } m 5.69* }		ddt 5.86	m 6.3	ddd 6.88	dt 6.87			m 3.71
3-H —	—	$dt(br)$ 2.28	$dd(br)$ 6.64	dd 6.49	dd 6.58	—	—	$dd(br)$ 2.56
4-H —	—	$t(br)$ 2.39	$d(br)$ 5.68	$d(br)$ 5.52	$d(br)$ 5.54	—	—	$dd(br)$ 2.45
9-H dq 5.56	$d(br)$ 5.54	$d(br)$ 5.49	$d(br)$ 5.58	$d(br)$ 5.58	—	—	$d(br)$ 5.82	$d(br)$ 5.49
10-H dq 6.42	dq 6.26	dq 6.28	dq 6.31	dq 6.32	—	—	dt 6.39	dq 6.30
11-H dd 1.84	dd 1.94	dd 1.78	dd 1.78	dd 1.81	s 2.01	s 2.00	dd 4.62	dd 1.79
							OAc s 2.09	

$J(\text{Hz})$: 1t, 1c = 1.5; 1t, 2 = 17; 1c, 2 = 10, 1t, 3 = 1c, 3 = 1.5; 2, 3 = 10; 3, 4 = 16 (cis 10); 9, 10 = 16 (cis 10); 9, 11 = 1 bis 2; 10, 11 = 7.

* ABC-System, nicht 1. Ordnung



Die kreuzkonjugierte Ketogruppe gibt sich im IR-Spektrum zu erkennen, während die Natur der Methylgruppen wiederum aus dem NMR-Spektrum folgt. Entsprechendes gilt für das Acetat 21. Alle Daten sind analog denen von 20 (s. Tabelle 2). Dafür sprechen auch die nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ beobachteten Verschiebungen. Das um zwei Wasserstoffe reichere Acetat 22 zeigt im NMR-Spektrum ein Doppeldublett bei 2.26

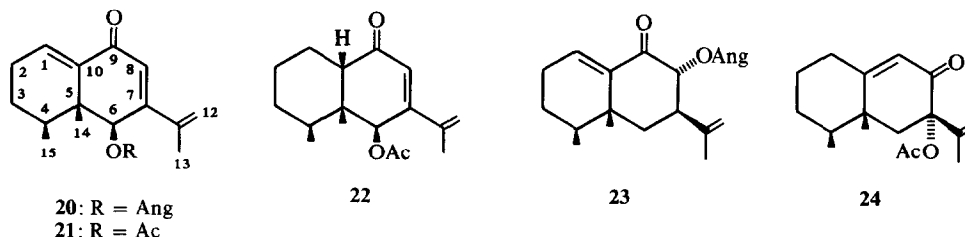
($J = 7, 4$), das charakteristisch für das 10β -H eines Eremophil-9-ons ist [5]. Die übrigen Daten entsprechen weitgehend denen von 21, so daß für dieses Acetat keine andere Konstitution möglich ist. Auch hier stützen die nach $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Zusatz zu beobachtenden Verschiebungen die Struktur (s. Tabelle 2). Auch die Konstitution für das Angelicat 23 folgt klar aus dem NMR-Spektrum (s. Tabelle 2), wobei die 8α -Stellung des

Tabelle 2. ^1H -NMR-Daten von 20–24, CDCl_3 , (270 MHz)

20	21	Δ^*	22	Δ^\dagger	23	Δ^\dagger	24
1-H } t 7.08 }	t 7.08	1.69			t 6.94	0.15	m 2.50
1'-H } m 2.25 }	m 2.31	0.42			m 2.28	0.02	
2-H } m 1.57 }	m 1.60		m 1.7–1.4		m 1.50		m 1.6
3-H } m 1.75 }	m 1.75	0.10			m 1.60		
4-H } s 6.06 }	s 5.95	0.73	s 5.92	0.33	dd 1.80	0.07	m 1.8
6-H } s 6.27 }	s 6.26	1.48	d 6.04	0.44	dd 1.95	0.09	
7-H } — }	—	—	dd 2.26	0.50	ddd 2.76	0.14	—
8-H } — }	—	—	—	—	d 5.37	0.38	s 6.09
10-H } — }	—	—	—	—	—	—	—
12-H } $s(br)$ 5.88 }	$s(br)$ 5.81	0.36	$s(br)$ 5.22	0.10	$s(br)$ 4.82	0.04	$s(br)$ 5.86
12'-H } $s(br)$ 5.39 }	$s(br)$ 5.38	0.11	$s(br)$ 5.17	0.04	$s(br)$ 4.80	0.07	$s(br)$ 5.76
13-H } $s(br)$ 1.99 }	$s(br)$ 2.02	0.09	$s(br)$ 1.92	0.05	$s(br)$ 1.71	0.05	$s(br)$ 1.95
14-H } s 0.99 }	s 1.00	0.26	s 1.02	0.16	s 1.11	0.06	s 0.76
15-H } d 1.01 }	d 1.02	0.28	d 0.96	0.12	d 0.94	0.04	d 0.88
OCOR } qq 6.05 }	s 2.04	0.28	s 2.10	0.12	qq 6.07	0.05	s 2.09
	dq 1.85				dq 1.96	0.11	
	$s(br)$ 1.78				dq 1.88	0.10	

$J(\text{Hz})$: 1, 2 = 4; 4, 15 = 7; bei 22: 1, 10 = 7; 1', 10 = ; bei 23: 6, 6' = 14; 6, 7 = 10.5; 6', 7 = 8, 7, 8 = 13; OAng: 18, 19 = 7; 18, 20 = 19, 20 = 1.5.

* Δ —Werte nach Zusatz von ca 0.2 Äquivalenten $\text{Eu}(\text{fod})_3$; \dagger ca 0.1 Äquiv. $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

Tabelle 3. ^1H -NMR-Daten von 24–27, CDCl_3

	25	26	27	Δ
1-H	ddd 2.78	m 2.67	—	—
1'-H	ddd 2.50	m 2.45	—	—
2-H	m 1.85	m 1.8	ddd 2.88	0.38
3-H	m 1.75	—	ddd 2.59	0.32
4-H	m 3.10	m 3.12	m 1.8	0.29
8-H	s 6.46	s 6.64	m 3.31	0.08
12-H	s(br) 5.13	s(br) 5.14	s 6.61	0.13
12'-H	s(br) 4.80	s(br) 4.82	s(br) 5.18	0.05
13-H	s(br) 1.99	s(br) 1.99	s(br) 4.87	0.03
14-H	s 2.18	s 2.22	s(br) 1.99	0.02
15-H	d 1.18	d 1.18	s 2.19	0.08
OH	s(br) 4.65	—	d 1.29	0.08
OAc	—	s 2.28	s 12.66	0.69

$J(\text{Hz})$ 25/26: 1,1' = 17; 1,2 = 6; 1,2' = 6; 1',2 = 10; 1',2' = 7; 4,15 = 7; 27: 2,2' = 18.5; 2,3 = 15; 2,3' = 5; 2',3 = 5; 2',3' = 5; 4,15 = 7.

Esterrestes aus der Kopplungskonstanten sowie durch Entkopplungsexperimente gesichert wird. Diese zeigen weiterhin, daß die Isopropenylgruppe β -ständig steht, da das 7-H eine große Kopplung mit dem 6β -H aufweist. Messungen unter Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ schließen aus, daß die Estergruppe an C-6 steht, da die beiden Doppel-doublets bei 1.80 und 1.95 sonst den Protonen an C-8 zugeordnet werden müßten, was jedoch mit den beobachteten Shifts nicht vereinbar ist.

Bei dem nur in sehr geringer Menge isolierten Acetat 24 ist die Strukturzuordnung nicht völlig gesichert. Da jedoch die NMR-Daten denen eines Eremophil-8-ons entsprechen und weder ein Signal für ein Proton einer sekundären Acetat-Gruppe noch das für ein nicht olefinisches Proton neben einer CO-Gruppe zu beo-

bachten ist, spricht alles für die 7-Stellung der O-Acetat-Gruppe, wobei jedoch die Konfiguration an C-7 nicht geklärt werden konnte. Den 20 und 21 zugrunde liegenden Alkohol möchten wir Ginalyrol nennen.

Sehr verbreitet sind auch die beiden Phenole 25 und 27. Ihre Konstitutionen sind wiederum aus den NMR-Daten abzuleiten (s. Tabelle 3), obwohl die Signale der Protonen an C-2 und C-3 nicht 1. Ordnung interpretierbar sind. Zur Bestätigung der Struktur von 25 haben wir es in das Acetat übergeführt. Die zu beobachtenden Verschiebungen der Signale für 1-H zeigen klar, daß die O-Funktion an C-9 steht. Bei 27 folgt die Stellung der O-Funktion aus dem Vorhandensein einer Wasserstoffbrücke (IR: $3500\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR s 12.66). Auch die $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Verschiebungen bestätigen die angegebene Konstitution. 25 möchten wir Cinalbicol nennen.

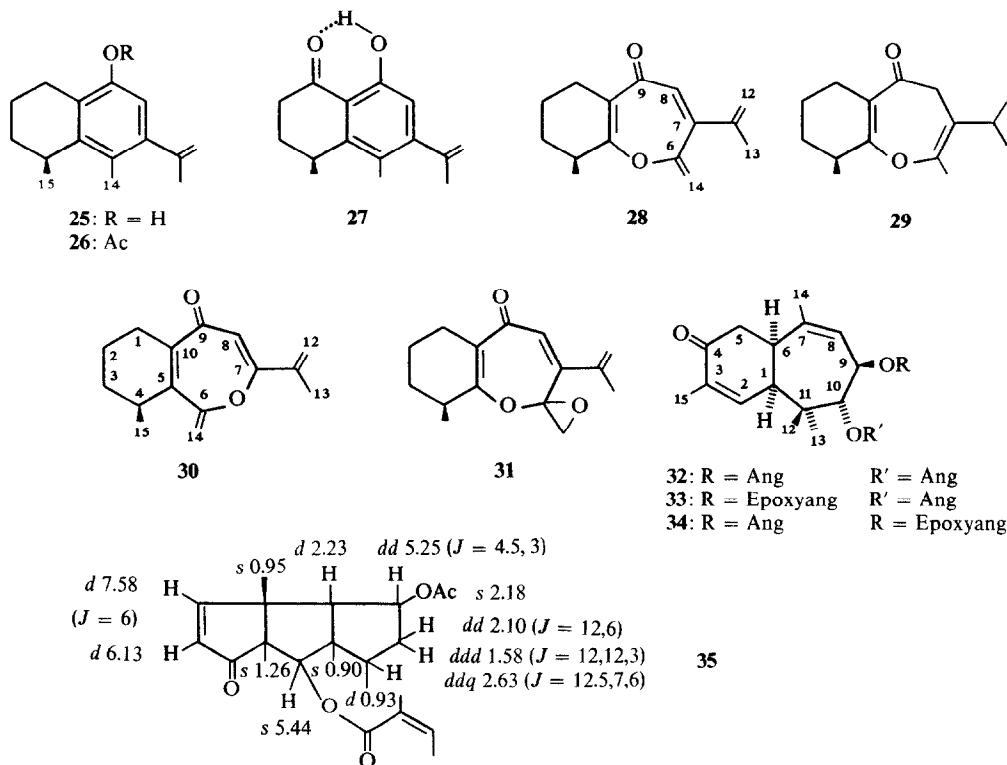
Aus sieben Arten haben wir die ungewöhnlichen Lactone vom Typ 28 isoliert. Die spektroskopischen Daten erlauben auch hier keine anderen Konstitutionen. Die Position des Enolethersauerstoffs bei 28 und 30 ergibt sich aus dem Vergleich der NMR-Signale (s. Tabelle 4). Während bei 28 das Signal des 8-H bei 6.27 liegt, wird es bei 30 durch den β -ständigen Enolethersauerstoff zu höheren Feldern verschoben (s 5.64). Gleichzeitig sind bei 30 die Signale für 12-H bei tieferen Feldern zu beobachten, da sie durch den Elektronenzug der CO-Gruppe beeinflußt werden. Bei der partiellen Hydrierung von 28 erhält man u.a. die Tetrahydroverbindung 29. Auch ihre NMR-Daten und das ^{13}C -Spektrum von 28 stützen die angenommene Konstitution (s. Tabelle 4). Die beobachteten ^{13}C -Signallagen stimmen gut überein mit den nach den üblichen Verschiebungsregeln zu erwartenden. Vor allem die Lagen der olefinischen C-Atome sind gut vereinbar mit dem Vorliegen eines Enollactons, wobei die tiefe Lage für C-5 erneut die Stellung des Enolethersauerstoffs bestätigt.

Tabelle 4. ^1H -NMR-Daten für 28–31 (CDCl_3) und ^{13}C -Daten für 28 (CDCl_3)

	28	29	30	31	C	$^{13}\text{C}^*$	C
1-H	t(br) 2.33	m 2.30	t(br) 2.33	m 2.30	1	t 30.7	9 s 189.7
2-H	m 1.8–1.4	m 1.8–1.4	m 1.8–1.4	m 1.8–1.4	2	t 20.7	10 s 116.5
3-H					3	t 25.3	11 s 141.2
4-H	ddq 2.58	ddq 2.58	m 2.58	m 2.57	4	d 34.4	12 t 121.1
8-H	s(br) 6.27	d(br) 3.09 d(br) 3.02	s(br) 5.64	s 5.79	5	s 170.4	13 q 19.4
11-H	—	qq 2.64	—	—	6	s 154.7	14 t 106.4
12-H	s(br) 5.60	d 1.00	s(br) 5.96	s(br) 5.75	7	s 145.6	15 q 18.6
12'-H	s(br) 5.34		s(br) 5.38	s(br) 5.30			
13-H	s(br) 1.99	d 0.99	s(br) 1.95	s(br) 1.95	8	d 129.7	
14-H	s(br) 5.20	s(br) 1.97	d 5.05	d 3.10			
14'-H	d 4.79		d 4.81	d 2.88			
15-H	d 1.38	d 1.22	d 1.21	d 1.16			

$J(\text{Hz})$: 1,2 = 6; 3,4 = 7; 4,15 = 7; 8,12 = 1; 12,12' = 1; 14,14' = 2; bei 29: 8,8' = 12.5; 11,12 = 11,13 = 7; bei 31: 14,14' = 5.

* Zuordnungen entsprechend den üblichen Verschiebungsregeln.



Leider war bei **30** nicht genügend Material vorhanden, um einen Vergleich anstellen zu können, zumal es nicht völlig frei von **28** erhalten wurde. Auch **31** ließ sich nicht ganz rein isolieren, geringe Mengen von **21** konnten nicht völlig abgetrennt werden. Trotzdem dürften die spektroskopischen Daten am besten mit der angegebenen Konfiguration vereinbar sein. Im NMR-Spektrum (s. Tabelle 4) fehlen die Signale der einen Methylengruppe. Dafür beobachtet man zwei für eine Epoxid-Gruppe charakteristische Dubletts bei 2.88 und 3.10 ($J = 5$). Die Lage für 8-H schließt aus, daß ein Epoxid von **30** vorliegt. Wir möchten **28** Cinariolid und **30** Isocinariolid nennen.

Nur aus einer Varietät von *C. geifolia* L. haben wir die Himachalen-Derivative **32** und **33** isoliert. Systematische Doppelresonanz-Experimente, auch unter Benutzung von Eu(fod)_3 als Shift-Reagenz, führen zu den angegebenen Konstitutionen und Konfigurationen (s. Tabelle 5). Modell-Betrachtungen zeigen, daß $J_{1,6} = 5$ Hz nur bei *cis*-Ringverknüpfung möglich ist. Auch die angegebene Konfiguration an C-9 und C-10 ist am besten mit den in Modellen zu beobachtenden Winkeln zu vereinbaren. Das **32** und **33** zugrunde liegende Diol möchten wir Cinaglabron nennen. **32** und Isomere das **34** haben wir neben **1**, **8**, **10** und **42–46** auch aus *Senecio deltoideus* Less. isoliert. Die relative Stellung der beiden Esterreste in **33** und **34** läßt sich wie folgt ableiten. Das NMR-Spektrum von **33** nach Zusatz von Eu(fod)_3 zeigt, daß das Shift-Reagenz bevorzugt an der Keto- und Epoxid-Gruppe angreift. Da die Signale für 8- und 10-H praktisch gleich stark verschoben werden, ist das nur verständlich, wenn der Epoxyangelicat-Rest an C-9 steht. Gleichzeitig beobachtet man im Spektrum von **34** gegenüber dem von **33** eine Tieffeldverschiebung des Signals für 8-H, was durch den stärkeren Deshielding-

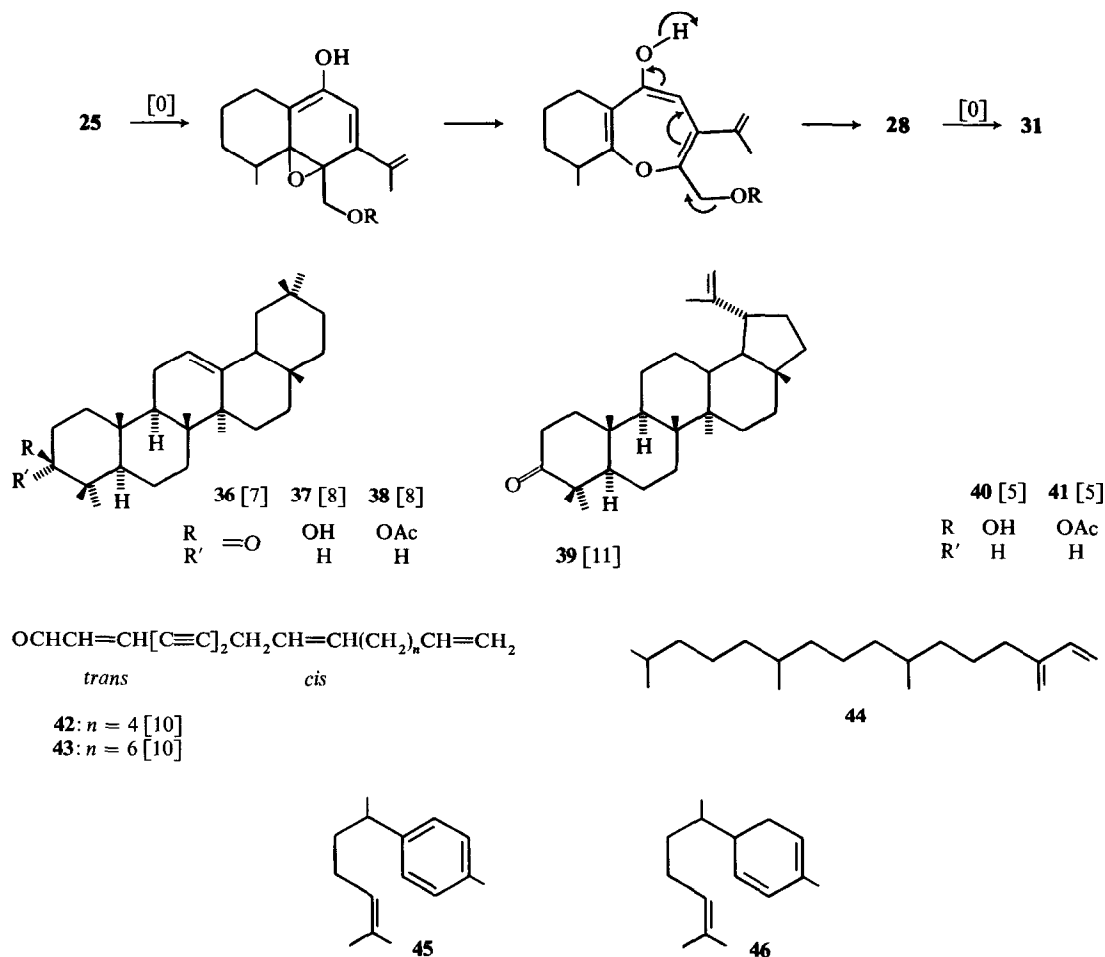
Effekt des ungesättigten Esterrestes gegenüber dem des gesättigten zu erklären ist (s. Tabelle 5).

Die oberirdischen Teile der oben erwähnten *Cineraria*-Varietät enthalten ein Sesquiterpen-Keton, dessen Konstitution jedoch aus Substanzmangel nicht sicher geklärt konnte. Die NMR-Daten wären mit der Konstitution **35** vereinbar, für eine Bestätigung dieser Annahme ist jedoch mehr Material erforderlich. Wir möchten daher auf eine ausführliche Diskussion der NMR-Daten verzichten.

Tabelle 5. ^1H -NMR-Daten von **32–34** (CDCl_3 , 270 MHz)

	32	33	Δ	34
1-H	<i>m</i> 2.69	<i>ddq</i> 2.71	0.11	<i>m</i> 2.71
2-H	<i>s(br)</i> 6.99	<i>dq</i> 6.98	0.10	<i>s(br)</i> 6.94
5-H	<i>dd</i> 2.83	<i>dd</i> 2.82	0.19	<i>dd</i> 2.82
5'-H	<i>dd</i> 2.53	<i>dd</i> 2.53	0.31	<i>dd</i> 2.53
6-H	<i>m</i> 3.03	<i>dddd</i> 3.05	0.13	<i>m</i> 3.06
8-H	<i>s(br)</i> 5.29	<i>dq(br)</i> 5.16	0.13	<i>s(br)</i> 5.25
9-H	<i>d(br)</i> 5.96	<i>dddq</i> 5.91	0.16	<i>d(br)</i> 5.81
10-H	<i>d</i> 5.23	<i>d</i> 5.26	0.14	<i>d</i> 5.25
12-H	<i>s</i> 1.20	<i>s</i> 1.21	0.13	<i>s</i> 1.17
13-H	<i>s</i> 1.16	<i>s</i> 1.13	0.13	<i>s</i> 1.12
14-H	<i>s(br)</i> 1.74	<i>s(br)</i> 1.73	0.07	<i>s(br)</i> 1.73
15-H	<i>dd</i> 1.86	<i>dd</i> 1.86	0.19	<i>s(br)</i> 1.88
OCOR	<i>qq</i> 6.10	<i>qq</i> 6.19	0.02	<i>qq</i> 6.11
	<i>dq</i> 1.96	<i>dq</i> 2.03	0.04	<i>dq</i> 1.97
	<i>dq</i> 1.86	<i>dq</i> 1.91	0.03	<i>s(br)</i> 1.82
	<i>qq</i> 6.03	<i>q</i> 3.00	0.20	<i>q</i> 3.06
	<i>dq</i> 1.92	<i>d</i> 1.28	0.15	<i>d</i> 1.30
	<i>dq</i> 1.78	<i>s</i> 1.40	0.13	<i>s</i> 1.45

$J(\text{Hz})$: 1,2 = 2.5; 1,6 = 5; 1,15 = 2.5; 5,5' = 16.5; 5,6 = 4; 5',6 = 6; 6,9 = 2; 8,9 = 3; 8,14 = 1.5; 9,10 = 9,14 = 2; Ang' 7 und 1.5; Epoxy ang: 5.5



Während Verbindungen vom Typ **20** und **25** auch bei anderen Vertretern der Tribus Senecioneae vorkommen, sind Himachalen-Derivate sowie Lactone vom Typ **28** bisher unbekannt. **28** entsteht biogenetisch evt. über ein Oxepin-Derivat nach folgendem Schema aus **25**.

Analog läßt sich die Bildung von **30** formulieren. Ein Oxepin-Derivat, bei dem allerdings der Ring A vorher aromatisch ist, haben wir kürzlich aus *Ligularia*-Arten isoliert [5].

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Inhaltsstoffe der bisher untersuchten *Cineraria*-Arten sich deutlich von denen der Gattung *Senecio* abgrenzen lassen. Insbesondere das Vorkommen der C_{11} -Acetylene sowie der Sesquiterpene von Typ **25** und **28** scheinen für die Gattung charakteristisch zu sein. Die Inhaltsstoffe der ebenfalls untersuchten *Senecio*-Art lassen vermuten, daß diese Art, die im Habitus den *Cineraria*-Arten sehr ähnelt, entweder auch zur Gattung *Cineraria* gerechnet werden kann oder sie bildet ein Übergangsglied zwischen den beiden Gattungen. Ob das gemeinsame Vorkommen von C_{11} -Acetylenen in den Gattungen *Gamolepis* und *Cineraria* verwandtschaftliche Beziehungen andeutet, müssen morphologische Untersuchungen klären.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270, δ -Werte, TMS als innerer Standard, alle Zuordnungen wurden durch Doppelresonanz-Experimente gestützt; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . Die luftgetrockneten zerkleinerten Pflanzen, die im Februar 1977 in Natal gesammelt wurden, extrahierte man mit Et_2O -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 Et_2O -Petrol-Gemische. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der UV-, IR, und NMR-Spektren. Die isolierten Substanzen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Undeca-1,9t-dien-3,5,7-triin (**6**): Farbloses, instabiles Öl, IR: CH=CH_2 3110, 1625, 925; *trans*- CH=CH 1600, 965; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2220, 2190, 2180 cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ 352, 328, 307, 288, 261, 247, 236 nm.

Undeca-1,9c-dien-3,5,7-triin (**7**): Farbloses, instabiles, nicht frei von **6** erhaltenes Öl, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ 352, 328, 307, 288, 261, 247, 236 nm.

Undeca-1,9t-dien-5,7-diin (**8**): Farbloses Öl, IR: CH=CH_2 3090, 1645, 920; *trans* CH=CH 1645, 955; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2210 cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ 279, 263, 249 nm. MS: M^+ m/e 144.094 ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}$) (42 %); $-\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$ 103(66); $-\text{C}_2\text{H}_5$ 77(100).

Undeca-1,3t,9t-trien-5,7-diin (**10**): Farbloses Öl, IR: CH=CH_2 3100, 995, 910; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2230, 2200 cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ 334, 312, 294, 277, 264 nm.

Tabelle 6.* Inhaltsstoffe der untersuchten Arten, in Klammern Herbar-Nr. und Fundort

	g	Wurzeln	g	oberirdische Teile
<i>Cineraria albicans</i> N.E.Br. (77/210) (St. Michaels-on-Sea)	160 g	5 mg 2, 1 mg 3, 15 mg 8, 2 mg 20, 10 mg 21, 12 mg 22, 20 mg 25, 4 mg 27, 15 mg 28, 7 mg 30.	120 g	4 mg 1, 1 mg 4, 25 mg 8, 5 mg 10 und 11 (2:1), 5 mg 12, 5 mg 25, 2 mg 28, 1 mg 37, 2 mg 38, 3 mg 40, 8 mg 41.
<i>C. aff. albicans</i> N.E.Br. (77/240) (St. Michaels-on-Sea)	90 g	28 mg 1, 14 mg 2, 28 mg 3, 5 mg 6, 125 mg 2, 7 mg 9, 10 mg 10, 8 mg 11, 1 mg 12, 10 mg 20, 6 mg 22, 0.5 mg 24, 11 mg 25, 9 mg 27, 9 mg 28, 3 mg 30.	146 g	12 mg 1, 1 mg 3, 1 mg 4, 126 mg 5, 42 mg 6, 4 mg 7, 30 mg 8, 10 mg 9, 16 mg 10, 12 mg 11, 2 mg 12, 1 mg 13, 14 mg 14, 2 mg 15, 1 mg 16, 2 mg 25, 15 mg 36, 13 mg 37.
<i>C. decipiens</i> Harv. (77/222) (St. Michaels-on-Sea)	30 g	3 mg 2, 3 mg 8, 1 mg 9, 2 mg 10, 1 mg 21, 15 mg 25, 8 mg 27, 5 mg 28, 2 mg 30, 2 mg 31.	163 g	3 mg 1, 1 mg 4, 15 mg 5, 6 mg 6, 2 mg 8, 4 mg 10 und 11 (2:1), 0.2 mg 12, 2 mg 14, 2 mg 25, 2 mg 27, 0.5 mg 28, 1 mg 37, 1 mg 38, 3 mg 40, 1 mg 41.
<i>C. deltoidea</i> Sond. (77/91) (Hilton)	40 g	12 mg 8, 1 mg 9, 3 mg 10, 8 mg 12, 4 mg 20, 2 mg 25, 1 mg 28, 0.5 mg 30.	135 g	3 mg 5, 2 mg 6, 0.5 mg 8, 2 mg 10.
<i>C. dieterlenii</i> E.P.Phill. (77/281)	120 g	5 mg 2, 6 mg 20, 7 mg 21, 16 mg 22, 1 mg 23, 28 mg 25, 48 mg 28, 10 mg 30, 12 mg 31.	250 g	9 mg 1, 12 mg 2, 2 mg 4, 5 mg 9, 0.2 mg 12, 0.2 mg 14, 2 mg 21, 75 mg 22, 18 mg 23, 17 mg 25, 177 mg 28, 13 mg 31.
<i>C. geifolia</i> L. (77/347) (Tafelberg)	40 g	0.2 mg 10, 3 mg 19, 7 mg 20, 2 mg 25.	310 g	12 mg 1, 3 mg 4, 0.5 mg 8, 0.5 mg 10, 1.5 mg 12, 2 mg 17, 2 mg 18, 10 mg 19, 3 mg 20, 3 mg 39.
<i>C. geifolia</i> L. sens. lat. (77/68) (Cathedral Peak)	19 g	0.2 mg 12, 2 mg 20.	4 g	0.5 mg 13, 0.5 mg 20.
<i>C. geifolia</i> L. var. <i>glabra</i> (77/339) (Tafelberg)	1 g	1 mg 3, 1 mg 32, 2 mg 33, 2 mg C ₂₂ H ₃₀ O ₅	7 g	5 mg C ₂₂ H ₃₀ O ₅
<i>C. lydrata</i> DC. (77/64) (Cathedral Peak)	15 g	0.2 mg 12, 4 mg 20, 1 mg 21, 2 mg 25, 1 mg 28	10 g	0.5 mg 12, 0.1 mg 14
<i>C. sp.</i> (Nr. 15 in Compositae of Natal) (Hilliard 8095)	50 g	9 mg 2, 18 mg 3, 81 mg 8, 29 mg 9, 0.2 mg 12, 7 mg 25, 2 mg 27, 11 mg 28, 10 mg 30.	200 g	45 mg 1, 11 mg 3, 13 mg 4, 45 mg 6, 105 mg 8, 21 mg 9, 94 mg 10 und 11 (2:1), 5 mg 12.
<i>Senecio deltoideus</i> Less. (77/93) (Hilton)	45 g	2 mg 8, 1 mg 10, 1 mg 32, 7 mg 34, 7 mg 42 und 43 (1:1)	205 g	2 mg 1, 3 mg 44, 8 mg 45, 7 mg 46.

* Benutzte Lösungsmittelgemische: Für 6–14: Petrol; 15 und 25: Et₂O–Petrol 1:10. 16: Et₂O–Petrol 1:3; 20–24, 27–35: Et₂O–Petrol 1:1.

Undeca-1,3c,9t-trien-5,7-diin (11): Farbloses Öl, IR: CH=CH, 3100, 910; C≡C 2230, 2200 cm⁻¹. UV λ_{max}^{Et₂O} 334, 312, 294, 277, 264 nm.

Undeca-1,3c-dien-5,7,9-triin (13): Farbloses, nicht frei von 12 erhaltenes Öl. IR: CH=CH₂ 920, C≡C 2220 cm⁻¹. UV λ_{max}^{Et₂O} 344, 321, 301, 284, 263, 253 nm.

Undeca-1-en-3,5,7,9-tetrain (14): Farbloses, instabiles nicht frei von 6 erhaltenes Öl, UV λ_{max}^{Et₂O} 373, 346, 323, 303, 286, 265, 251, 240 nm.

1-Acetoxy undeca-2t,10-dien-4,6,8-triin (15): Farbloses Öl, IR: C≡C 2200; OAc 1750, 1225; trans CH=CH 950 cm⁻¹. UV λ_{max}^{Et₂O} 348, 324, 303, 284, 263, 251, 244 nm. MS M⁺ m/e 198.068 (C₁₃H₁₀O₂) (20%); —H₃CCO⁺ 135(10); H₃CCO⁺ 43(100).

9-Hydroxy undec-2t-en-4,6-diin (16): Farbloses Öl, IR: OH 3620; trans CH=CH 950 cm⁻¹. UV λ_{max}^{Et₂O} 284, 269, 253, 239 nm. MS: M⁺ m/e 162.105 (C₁₁H₁₄O) (20%); —CH₃CH₂CH(OH) 103(100); 103 —H 102(90).

Cinalyrol angelicat (20): Farbloses Öl, IR: C=CCO₂R 1715, 1650; C=CO 1665, 1620 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 314.188 (C₂₀H₂₆O₃) (1%); —Me 299 (0.5); —C₃H₆ (RDA) 272 (0.3); —C₄H₇CO₂H 214(30). 214 —Me 199(25); C₄H₇CO⁺ 83(100); 83 —CO 55(30).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+189.0} + \frac{578}{+201.4} + \frac{546 \text{ nm}}{+244.4} (c = 6.59).$$

Cinalyrolacetat (21): Farbloses Öl, IR: OAc 1745, 1235; C=C—CO 1675, 1630; C≡C 1600, 980 cm⁻¹. UV λ_{max}^{Et₂O} 274 nm. MS: M⁺ m/e 274 (0.1%); —Keten 232.146 (C₁₅H₂₀O₃) (20%); 232 —H₂O 214 (100). 214 —Me 199(69); 232 → 190(43) (RDA)

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+106.5} + \frac{578}{+114.1} + \frac{546}{+141.4} + \frac{436 \text{ nm}}{+560.7} (c = 1.4).$$

1,10-Dihydrocinalyrolacetat (22): Farbloses Öl, IR: OAc 1745, 1235; C=C—CO 1675, 1630; C≡C 1600, 915 cm⁻¹. UV λ_{max}^{Et₂O} 274 nm. MS: M⁺ m/e 276.174 (C₁₇H₂₄O₃) (29%); —Keten 234(68); —AcOH 216(42). 234 → 124(100) (RDA); 216 —Me 201(27).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+140.4} + \frac{578}{+147.8} + \frac{546 \text{ nm}}{+173.8} (c = 10.6).$$

8α-Angeloyloxyeremophil-9-on (23): Farbloses Öl, IR: C=CCO₂R 1725; C=CCO 1705, 1625; C=C 3090, 3020, 900 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 316.204 (C₂₀H₂₈O₃) (3%); —Me 301(1); —CO 288(2); —C₄H₇CO⁺ 233(4); —C₄H₇CO₂H 216(40); 216 —Me 201(13); 216 —CO 188(21). C₄H₇CO⁺ 83(100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-3.5} + \frac{578}{-4.0} + \frac{546}{-8.5} + \frac{436 \text{ nm}}{-69.5} (c = 0.2)$$

7-Acetoxyeremophila-9,11-diene-8-on (24): Farbloses Öl, IR: OAc 1745, 1235; C=CCO 1675, 1615; C=CH₂ 895 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 276; —Keten 234.

Cinalbicol (25): Farbloses Öl, IR: OH 3610; Aromat 1600, 1580; C=CH₂ 3080, 905 cm⁻¹. UV λ_{max}^{Et₂O} 287 nm. MS: M⁺ m/e 216.151 (C₁₅H₂₀O) (100%); —Me 201(90).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+14.4} + \frac{578}{+17.4} + \frac{546}{+19.5} + \frac{436 \text{ nm}}{+50.0} (c = 0.43).$$

10 mg **25** erwärmte man 1 h mit 2 ml Ac_2O auf 60° . Nach DC (Et_2O -Petrol 1:10) erhielt man 8 mg **26**, IR: Ph OAc 1765 cm^{-1} .

1-Oxocinalbicol (27): Farbloses Öl, IR: OH $3500\text{--}2600$ (brückengebunden); $\text{C}=\text{O}$ 1635 ; $\text{C}=\text{CH}_2$ $3080, 905\text{ cm}^{-1}$. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ $346, 274$ (sh), $268, 218\text{ nm}$. MS: M^+ m/e 230.132 (100%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$); $-\text{Me}$ $215(47)$; $215 \rightarrow 187(15)$ (RDA).

$$[\alpha]_{24}^{\text{D}} = \frac{589}{-5.4} \quad \frac{578}{-6.4} \quad \frac{546\text{ nm}}{-10.4^\circ} \quad (c = 3.94).$$

Cinariolid (28): Farbloses Öl, IR: CO 1610 ; $\text{C}=\text{CH}_2$ 890 cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ 276 nm . MS: M^+ m/e 230.131 ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$) (30%); $-\text{CO}$ $202(50)$; $202 - \text{Me}$ $187(100)$.

$$[\alpha]_{24}^{\text{D}} = \frac{589}{-13.7} \quad \frac{578}{-14.3} \quad \frac{546\text{ nm}}{-15.8^\circ} \quad (c = 14.5).$$

20 mg **28** in 10 ml Ether hydrierte man unter Zusatz von 20 mg Pd/BaSO₄ (10 proz). Nach 60 min wurde das Hydrierungsgemisch durch DC getrennt (Et_2O -Petrol 1:3). Man erhielt 2 mg **29**, farbloses Öl, IR: CO 1655 ; $\text{C}=\text{C}$ 1615 cm^{-1} .

Isocinariolid (30): Farbloses, nicht völlig frei von **28** erhaltenes Öl, IR: CO 1610 ; $\text{C}=\text{CH}_2$ 890 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 230.131 ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$) (30%); $-\text{CO}$ $202(50)$; $202 - \text{Me}$ $187(100)$.

6,14-Dihydro-6,14-epoxy cinariolid (31): Farbloses, nicht frei von **21** erhaltenes Öl, IR: CO 1610 ; $\text{C}=\text{CH}_2$ 890 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 246.126 ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$) (80%) $246 - \text{Me}$ $231(70)$; $-\text{CO}$ $218(100)$.

9,10-Diangeloyl cinaglabron (32): Farbloses Öl, IR: $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ $1720, 1655$; $\text{C}=\text{CCO}$ 1680 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 414.239 ($\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_5$) (0.5%); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ $314(1)$; $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ $83(100)$.

$$[\alpha]_{24}^{\text{D}} = \frac{589}{+17.7} \quad \frac{578}{+21.0} \quad \frac{546\text{ nm}}{+24.0^\circ} \quad (c = 0.6).$$

10-Angeloyl-9-[2,3-epoxy-2-methylbutyryl]-cinaglabron (33): Farbloses Öl, IR: $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715 ; CO_2R 1755 ; $\text{C}=\text{CCO}$ 1685 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 430.236 ($\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_6$) (30%); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ $330(3)$; $-\text{C}_4\text{H}_7\text{OCO}_2\text{H}$ $314(3)$; $314 - \text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ $214(3)$; $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ $83(100)$.

$$[\alpha]_{24}^{\text{D}} = \frac{589}{+68.4} \quad \frac{578}{+79.0} \quad \frac{546\text{ nm}}{+89.8^\circ} \quad (c = 0.5).$$

9-Angeloyl-10[2,3-epoxy-2-methylbutyryl]-cinaglabron (34): Farbloses Öl, IR: CO_2R 1755 ; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1710 ; $\text{C}=\text{CCO}$ 1685 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 430.236 ($\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_6$) (30%); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ $330(3)$; $330 - \text{C}_4\text{H}_7\text{OCO}_2\text{H}$ $214(3)$; $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ $83(100)$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$: Farbloses Öl, IR: OAc $1745, 1230$; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ $1715, 1650\text{ cm}^{-1}$. MS: M^+ m/e 374.209 ($\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$) (5%); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ $274(12)$; $274 - \text{Keten}$ $232(5)$; $274 - \text{AcOH}$ $214(20)$; $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ $83(100)$.

Anerkennung—Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal, danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des im Februar 1977 in Natal gesammelten Pflanzenmaterials, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchung.

LITERATUR

1. Nordenstam, B. (1975) Symposium of Biology and Chemistry of the Compositae, Reading.
2. Ashtakala, S. S. and Schwartz, A. M. (1971). *J. Am. Soc. Hort. Sci.* **96**, 805 (*C.A.* **76**, 56587).
3. Jeffrey, C., Halliday, P. Wilmot-Dear, M. und Jones, S. W. (1977) *Kew Bull.* **32**, 47 und Privatmitt.
4. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1971) *Chem. Ber.* **104**, 954.
5. Bohlmann, F., Knoll, K. H., Zdero, C., Mahanta, P. K., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., Le Van, N., Abraham, W. R. und Natu, A. A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 965; dort weitere Literatur.
6. Hochmannova, J., Novotny, L. und Herout, V. (1962) *Coll. Czech. Chem. Commun.* **27**, 2711.
7. Wahlberg, I., Karlsson, K. und Enzell, C. (1972) *Acta Chem.* **26**, 1383.
8. Ruzicka, L., Goldberg, M. W. und Hofmann, K. (1937) *Helv. Chim. Acta* **20**, 326.
9. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) im *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
10. Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 474.
11. Chatterjee, A., Mukherjee, R., Srimany, S. K. und Bhattacharjee, S. (1966) *J. Ind. Chem. Soc.* **63**.