

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. geisolia*; *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 C₁₁-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 trennbar 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 C₁₁-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 6β-Angeloyloxy-Gruppe folgt aus dem NMR-Spektrum.

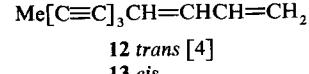
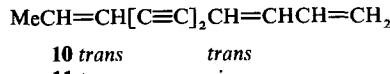
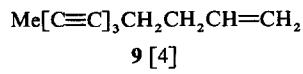
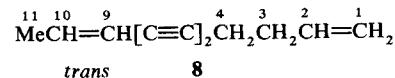
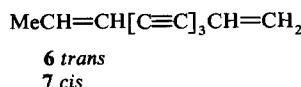
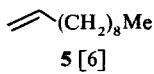
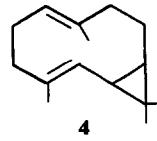
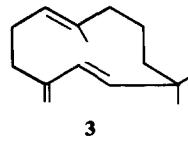
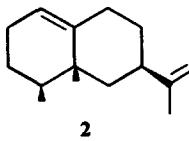
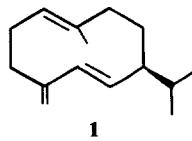
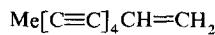


Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **6–8, 10, 11** und **13–16** (270 MHz, TMS als innerer Standard, CDCl_3)

6	7	8	10	11	13	14	15	16
1t-H 1c-H 2-H	$m\ 5.86^*$ $m\ 5.69^*$	$m\ 5.86^*$ $m\ 5.69^*$	$ddt\ 5.08$ $ddt\ 5.03$ $ddt\ 5.86$	$d(br)\ 5.33$ $d(br)\ 5.20$ $m\ 6.3$	$d(br)\ 5.40$ $d(br)\ 5.35$ $ddd\ 6.88$	$d(br)\ 5.44$ $d(br)\ 5.35$ $dt\ 6.87$	$m\ 5.84^*$ $m\ 5.69^*$	$m\ 5.85^*$ $m\ 5.70^*$
3-H	—	—	$dt(br)\ 2.28$	$dd(br)\ 6.64$	$dd\ 6.49$	$dd\ 6.58$	—	—
4-H	—	—	$t(br)\ 2.39$	$d(br)\ 5.68$	$d(br)\ 5.52$	$d(br)\ 5.54$	—	$\{dd(br)\ 2.56$ $dd(br)\ 2.45$
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	$dd\ 1.84$	$dd\ 1.94$	$dd\ 1.78$	$dd\ 1.78$	$dd\ 1.81$	$s\ 2.01$	$s\ 2.00$	$dd\ 4.62$
								$OA\ s\ 2.09$

$J(\text{Hz})$: 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.

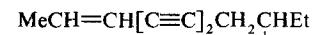
* ABC-System, nicht 1. Ordnung



14

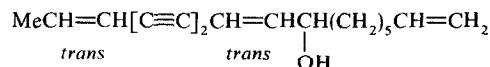


15 trans



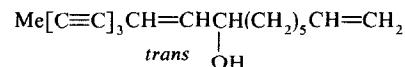
16 trans

OH



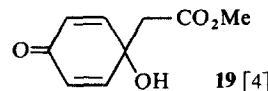
trans

17 [9]



trans

18 [9]



19 [4]

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

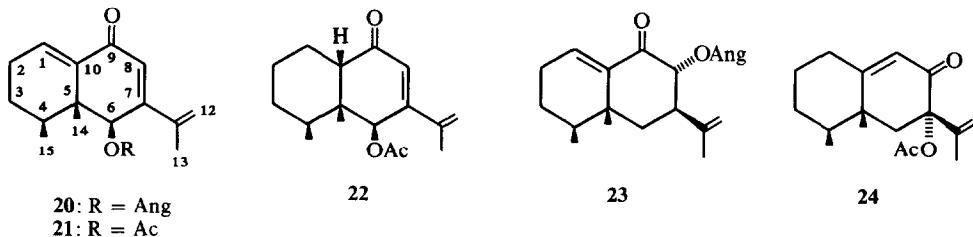
($J = 7, 4$), das charakteristisch für das 10β -H eines Eremophil-9-ons ist [5]. Die übrigen Daten entsprechen weitgehend denen von **21**, so daß für dieses Acetat keine andere Konstitution möglich ist. Auch hier stützen die nach $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Zusatz zu beobachtenden Verschiebungen die 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. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **20–24**, CDCl_3 , (270 MHz)

20	21	Δ^*	22	Δ^\dagger	23	Δ^\dagger	24
1-H 1'-H	$t\ 7.08$	$t\ 7.08$	1.69				
2-H	$m\ 2.25$	$m\ 2.31$	0.42				
3-H	$m\ 1.57$	$m\ 1.60$					
4-H	$m\ 1.75$	$m\ 1.75$	0.10				
6-H	$s\ 6.06$	$s\ 5.95$	0.73				
7-H	—	—					
8-H	$s\ 6.27$	$s\ 6.26$	1.48	$d\ 6.04$	0.44		
10-H	—	—		$dd\ 2.26$	0.50		
12-H	$s(br)\ 5.88$	$s(br)\ 5.81$	0.36	$s(br)\ 5.22$	0.10	$s(br)\ 4.82$	0.04
12'-H	$s(br)\ 5.39$	$s(br)\ 5.38$	0.11	$s(br)\ 5.17$	0.04	$s(br)\ 4.80$	0.07
13-H	$s(br)\ 1.99$	$s(br)\ 2.02$	0.09	$s(br)\ 1.92$	0.05	$s(br)\ 1.71$	0.05
14-H	$s\ 0.99$	$s\ 1.00$	0.26	$s\ 1.02$	0.16	$s\ 1.11$	0.06
15-H	$d\ 1.01$	$d\ 1.02$	0.28	$d\ 0.96$	0.12	$d\ 0.94$	0.04
OCOR	$qq\ 6.05$ $dq\ 1.85$ $s(br)\ 1.78$	$s\ 2.04$	0.28	$s\ 2.10$	0.12	$qq\ 6.07$ $dq\ 1.96$ $dq\ 1.88$	0.05 0.11 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	m 1.8	ddd 2.59	0.32
4-H	m 3.10	m 3.12	m 3.31	0.08
8-H	s 6.46	s 6.64	s 6.61	0.13
12-H	s(br) 5.13	s(br) 5.14	s(br) 5.18	0.05
12'-H	s(br) 4.80	s(br) 4.82	s(br) 4.87	0.03
13-H	s(br) 1.99	s(br) 1.99	s(br) 1.99	0.02
14-H	s 2.18	s 2.22	s 2.19	0.08
15-H	d 1.18	d 1.18	d 1.29	0.08
OH	s(br) 4.65	—	s 12.66	0.69
OAc	—	s 2.28	—	—

$J(\text{Hz})$ 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 6 β -H aufweist. Messungen unter Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ schließen aus, daß die Estergruppe an C-6 steht, da die beiden Doppel-dubletts 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 be-

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 Ginalyralot 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: 3500–2600 cm^{-1} ; ^1H -NMR s 12.66). Auch die $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Verschiebungen bestätigen die angegebene Konstitution. 25 möchten wir Cinalbicol nennen.

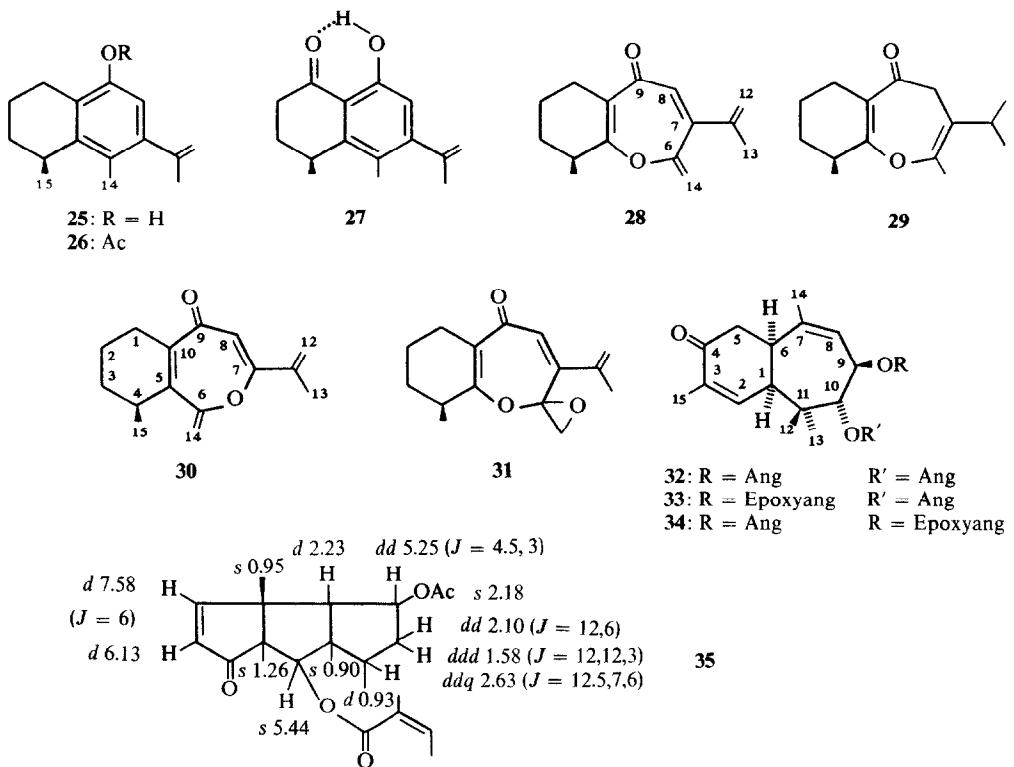
Aus sieben Arten haben wir die ungewöhnlichen Lactone vom Typ 28 isoliert. Die spektroskopischen Daten erlauben auch hier keine anderen Konstitutionen. Die Position des Enolethersauerstoffs bei 28 und 30 ergibt sich aus dem Vergleich der NMR-Signale (s. Tabelle 4). Während bei 28 das Signal des 8-H bei 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 tiefen 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	—	—	—	—	2	t 20.7	10	s 116.5
3-H	m 1.8–1.4	m 1.8–1.4	m 1.8–1.4	m 1.8–1.4	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	$\begin{cases} d(br) 3.09 \\ d(br) 3.02 \end{cases}$	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	$\begin{cases} d 1.00 \\ s(br) 5.38 \end{cases}$	s(br) 5.96	s(br) 5.75	7	s 145.6	15	q 18.6
12'-H	s(br) 5.34	d 1.00	s(br) 5.38	s(br) 5.30	8	d 129.7	—	—
13-H	s(br) 1.99	d 0.99	s(br) 1.95	s(br) 1.95	—	—	—	—
14-H	s(br) 5.20	$\begin{cases} s(br) 1.97 \\ d 4.79 \end{cases}$	d 5.05	d 3.10	—	—	—	—
14'-H	d 4.79	s(br) 1.97	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 Doublets 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-Derivate **32** und **33** isoliert. Systematische Doppelresonanz-Experimente, auch unter Benutzung von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 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 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 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-

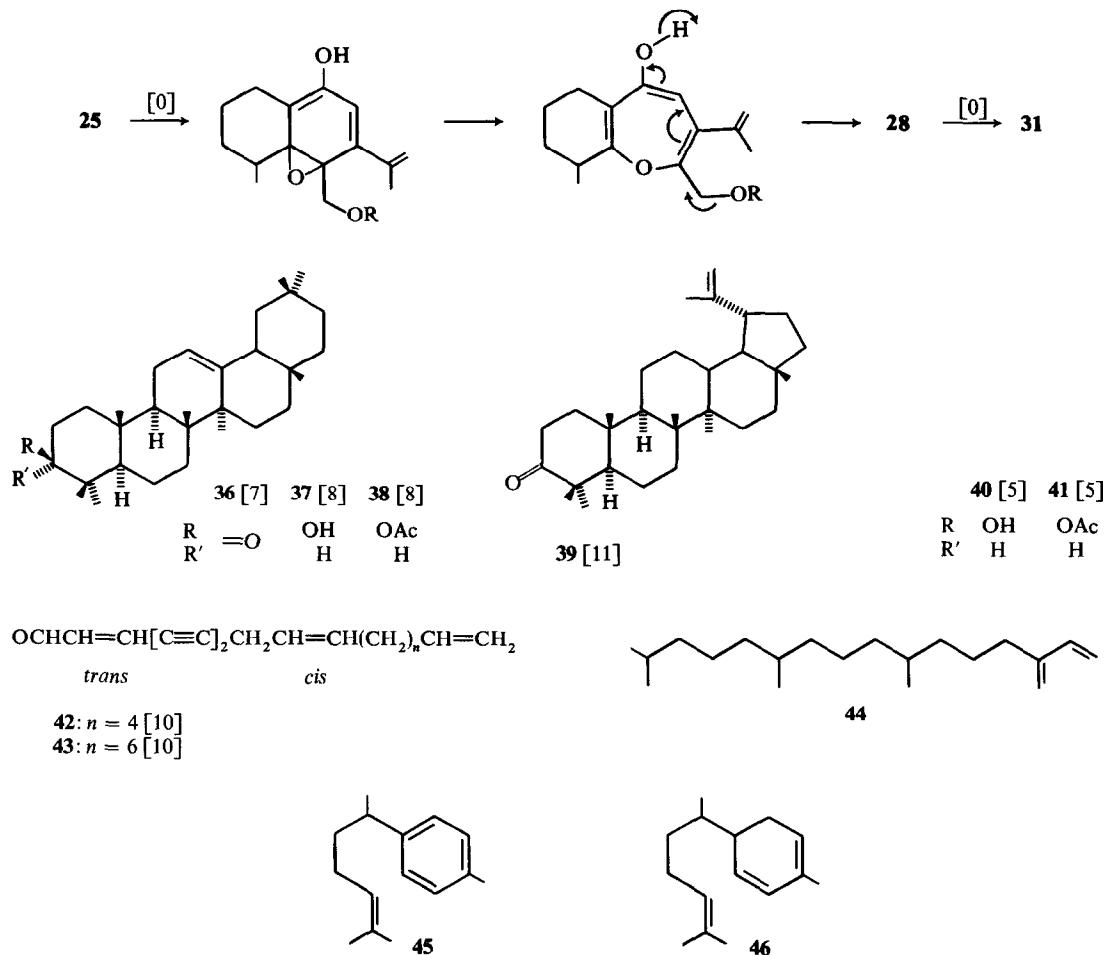
Effekt des ungesättigten Esterrestes gegenüber dem des gesättigten zu erklären ist (s. Tabelle 5).

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>ddq</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>dq</i> 1.96 <i>dq</i> 1.86 <i>qq</i> 6.03 <i>dq</i> 1.92 <i>dq</i> 1.78	<i>qq</i> 6.19 <i>dq</i> 2.03 <i>dq</i> 1.91 <i>q</i> 3.00 <i>d</i> 1.28 <i>s</i> 1.40	0.02 0.04 0.03 0.20 0.15 0.13	<i>qq</i> 6.11 <i>dq</i> 1.97 <i>s(br)</i> 1.82 <i>q</i> 3.06 <i>d</i> 1.30 <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 evtl. 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* verwandschaftliche Beziehungen andeutet, müssen morphologische Untersuchungen klären.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; 1H -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 lufttrockenen 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; $C\equiv C$ 2220, 2190, 2180 cm^{-1} . UV $\lambda_{max}^{Et_2O}$ 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 $\lambda_{max}^{Et_2O}$ 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; $C\equiv C$ 2210 cm^{-1} . UV $\lambda_{max}^{Et_2O}$ 279, 263, 249 nm . MS: M^+ m/e 144.094 ($C_{11}H_{12}$) (42 %); $-CH_2CH=CH_2$ 103(66); $-C_2H_2$ 77(100).

Undeca-1,3t,9t-trien-5,7-diin (**10**): Farbloses Öl, IR: $CH=CH_2$ 3100, 995, 910; $C\equiv C$ 2230, 2200 cm^{-1} . UV $\lambda_{max}^{Et_2O}$ 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. hydrata</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: Et_2O –Petrol 1:10; 16: Et_2O –Petrol 1:3; 20–24, 27–35: Et_2O –Petrol 1:1.

Undeca-1,3c,9t-trien-5,7-diin (11): Farbloses Öl, IR: $CH=CH$, 3100, 910; $C\equiv C$ 2230, 2200 cm^{-1} . UV $\lambda_{max}^{Et_2O}$ 334, 312, 294, 277, 264 nm.

Undeca-1,3c-dien-5,7,9-trin (13): Farbloses, nicht frei von 12 erhaltenes Öl, IR: $CH=CH_2$ 920, $C\equiv C$ 2220 cm^{-1} . UV $\lambda_{max}^{Et_2O}$ 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 $\lambda_{max}^{Et_2O}$ 373, 346, 323, 303, 286, 265, 251, 240 nm.

1-Acetoxy undeca-2t,10-dien-4,6,8-trin (15): Farbloses Öl, IR: $C\equiv C$ 2200; OAc 1750, 1225; *trans* $CH=CH$ 950 cm^{-1} . UV $\lambda_{max}^{Et_2O}$ 348, 324, 303, 284, 263, 251, 244 nm. MS: M^+ *m/e* 198.068 ($C_{13}H_{10}O_2$) (20%); $-H_3CCO^+$ 135(10); H_3CCO^+ 43(100).

9-Hydroxy undec-2t-en-4,6-diin (16): Farbloses Öl, IR: OH 3620; *trans* $CH=CH$ 950 cm^{-1} . UV $\lambda_{max}^{Et_2O}$ 284, 269, 253, 239 nm. MS: M^+ *m/e* 162.105 ($C_{11}H_{14}O$) (20%); $-CH_3CH_2CH(OH)103(100)$; 103 $-H$ 102(90).

Cinalyatol angelicat (20): Farbloses Öl, IR: $C=CCO_2R$ 1715, 1650; $C\equiv CCO$ 1665, 1620 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 314.188 ($C_{20}H_{26}O_3$) (1%); $-Me$ 299 (0.5); $-C_3H_6$ (RDA) 272 (0.3); $-C_4H_7CO_2H$ 214(30). 214 $-Me$ 199(25); $C_4H_7CO^+$ 83(100); 83 $-CO$ 55(30).

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

Cinalyatolacetat (21): Farbloses Öl, IR: OAc 1745, 1235; $C\equiv C-CO$ 1675, 1630; $C\equiv C$ 1600, 980 cm^{-1} . UV $\lambda_{max}^{Et_2O}$ 274 nm. MS: M^+ *m/e* 274 (0.1%); $-Keten$ 232.146 ($C_{15}H_{20}O_2$) (20%); 232 $-H_2O$ 214(100). 214 $-Me$ 199(69); 232 \rightarrow 190(43) (RDA)

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

1,10-Dihydrocinalyatolacetat (22): Farbloses Öl, IR: OAc 1745, 1235; $C\equiv C-CO$ 1675, 1630; $C\equiv C$ 1600, 915 cm^{-1} . UV $\lambda_{max}^{Et_2O}$ 274 nm. MS: M^+ *m/e* 276.174 ($C_{17}H_{24}O_3$) (29%); $-Keten$ 234(68); $-AcOH$ 216(42). 234 \rightarrow 124(100) (RDA); 216 $-Me$ 201(27).

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

8 α -Angeloxyloxyeremophil-9-on (23): Farbloses Öl, IR: $C\equiv CCO_2R$ 1725; $C\equiv CCO$ 1705, 1625; $C\equiv C$ 3090, 3020, 900 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 316.204 ($C_{20}H_{28}O_3$) (3%); $-Me$ 301(1); $-CO$ 288(2); $-C_4H_7CO^+$ 233(4); $-C_4H_7CO_2H$ 216(40); 216 $-Me$ 201(13); 216 $-CO$ 188(21). $C_4H_7CO^+$ 83(100).

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

7-Acetoxyeremophil-9,11-diene-8-on (24): Farbloses Öl, IR: OAc 1745, 1235; $C\equiv CCO$ 1675, 1615; $C\equiv CH_2$ 895 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 276; $-Keten$ 234.

Cinalbicol (25): Farbloses Öl, IR: OH 3610; Aromat 1600, 1580; $C\equiv CH_2$ 3080, 905 cm^{-1} . UV $\lambda_{max}^{Et_2O}$ 287 nm. MS: M^+ *m/e* 216.151 ($C_{15}H_{20}O$) (100%); $-Me$ 201(90).

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

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-Oxocinalbicolo (**27**): Farbloses Öl, IR: OH 3500-2600 (brückengebunden); C=O 1635; C=CH₂ 3080, 905 cm^{-1} . UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ 346, 274 (sh), 268, 218 nm. MS: M⁺ *m/e* 230.132 (100%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$); —Me 215(47); 215 → 187(15) (RDA).

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

Cinarioloid (**28**): Farbloses Öl, IR: CO 1610; C=CH₂ 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%); —CO 202(50); 202 —Me 187(100).

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

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; C=C 1615 cm^{-1} .

Isocinarioloid (**30**): Farbloses, nicht völlig frei von **28** erhaltenes Öl, IR: CO 1610; C=CH₂ 890 cm^{-1} . MS: M⁺ *m/e* 230.131 ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$) (30%); —CO 202(50); 202 —Me 187(100).

6,14-Dihydro-6,14-epoxy cinarioloid (**31**): Farbloses, nicht frei von **21** erhaltenes Öl, IR: CO 1610; C=CH₂ 890 cm^{-1} . MS: M⁺ *m/e* 246.126 ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$) (80%) 246 —Me 231(70); —CO 218(100).

9,10-Diangeloyl cinaglabron (**32**): Farbloses Öl, IR: C=CCO₂R 1720, 1655; C=CCO 1680 cm^{-1} . MS: M⁺ *m/e* 414.239 ($\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_5$) (0.5%); —C₄H₇CO₂H 314(1); C₄H₇CO⁺ 83(100).

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

10-Angeloyl-9-[2,3-epoxy-2-methylbutyryl]-cinaglabron (**33**): Farbloses Öl, IR: C=CCO₂R 1715; CO₂R 1755; C=CCO 1685 cm^{-1} . MS: M⁺ *m/e* 430.236 ($\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{O}_6$) (30%); —C₄H₇CO₂H 330(3); —C₄H₇OCO₂H 314(3); 314 —C₄H₇CO₂H 214(3); C₄H₇CO⁺ 83(100).

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

9-Angeloyl-10-[2,3-epoxy-2-methylbutyryl]-cinaglabron (**34**): Farbloses Öl, IR: CO₂R 1755; C=CCO₂R 1710; C=CCO 1685 cm^{-1} . MS: M⁺ *m/e* 430.236 ($\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_6$) (30%); —C₄H₇CO₂H 330(3); 330 —C₄H₇OCO₂H 214(3); C₄H₇CO⁺ 83(100).

C₂₂H₃₀O₅: Farbloses Öl, IR: OAc 1745, 1230; C=CCO₂R 1715, 1650 cm^{-1} . MS: M⁺ *m/e* 374.209 ($\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$) (5%); —C₄H₇CO₂H 274(12); 274 —Keten 232(5); 274 —AcOH 214(20); C₄H₇CO⁺ 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. Scand.* **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**.