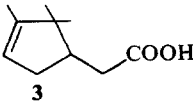
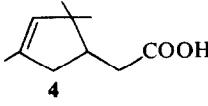
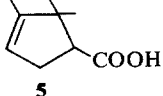


Table 3. Olibanum oil constituents

Phenols	Carboxylic acids	
<i>o</i> -Cresol	(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)	
<i>m</i> -Cresol	acetic acid (α -campholenic acid, 3)	
<i>p</i> -Cresol		3
Thymol	(2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)	
Carvacrol	acetic acid 4	
		4
	(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl)	
	carboxylic acid (α -campholytic acid, 5)	
		5

performed in the same way as for patchouli oil. Analysis now revealed the presence of some phenolic compounds, but the main components were three terpenic acids (see Table 3). α -Campholenic acid (3) was prepared by oxidation of the known campholenic aldehyde [11] with Ag_2O . 2,2,4-Trimethylcyclopent-3-en-1-yl acetic acid (4) was prepared from pinonic acid via reduction with NaBH_4 and subsequently heating the hydroxy acid obtained in HOAc as described by Parks [12]. α -Campholytic acid (5) was prepared according to Bessière-Chrétien [13] starting from verbenone via epoxidation with alkaline H_2O_2 , treatment of the epoxide with ZnBr_2 to α -campholytic aldehyde followed by oxidation with Ag_2O . This compound has a rather strong odour reminiscent of the oil whereas the other two acids are much weaker in odour and less characteristic.

REFERENCES

- Paul, A., Bawdekar, A. S., Joshi, R. S., Kulkarni, G. H., Rao, A. S., Kelkar, G. R. and Bhattacharyya, S. C. (1960) *Perfum. Essent. Oil Rec.* **51**, 115.
- Meyboom, P. W. Synthesis and analysis of straight chain unsaturated aldehydes. Thesis, University of Leiden.
- Keil, W. (1942) *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **274**, 175.
- Wong, E., Johnson, C. B. and Nixon, L. N. (1975) *N.Z.J. Agric. Res.* **18**, 261.
- Demole, E., Enggist, P. and Stoll, M. (1969) *Helv. Chim. Acta* **52**, 24.
- Klein, E. (1970) *Dragoco Rep.* 183.
- Klein, E. and Rojahn, W. (1969) *Tetrahedron Letters* 2279.
- Nakahara, S., Kumatani, K. and Kameoka, K. (1975) *Phytochemistry* **14**, 2712.
- van der Gen, A. and Boelens, H. (1969) ACS meeting, New York.
- Chappell, R. L. (1975) U.S. Patent 3,926,860.
- Lewis, J. B. and Hedrick, G. W. (1965) *J. Org. Chem.* **30**, (1965).
- Parks, J. P., Settine, R. L., Perkin, B. A. and Hedrick, G. W. (1962) *J. Org. Chem.* **27**, 898.
- Bessière-Chrétien, Y. (1971) *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **273**, 272.

EIN NEUES BISABOLEN-DERIVAT AUS *ARCTOTIS GRANDIS**

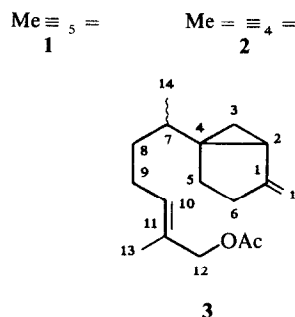
FERDINAND BOHLMANN und NGO LE VAN

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

(Eingegangen am 30 Januar 1978)

Key Word Index—*Arctotis grandis*; Compositae; new bisabolene derivative.

Kürzlich wurde über die Isolierung eines Guajanolidis aus den oberirdischen Teilen von *Arctotis grandis* Thunb. berichtet [1]. Eine Untersuchung des Wurzelextraktes ergibt neben den weitverbreiteten Polyinen 1 und 2 [2] ein Sesquiterpenacetat der Summenformel $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$, dem die Konstitution 3 zukommen dürfte. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum ist klar die Natur der Seitenkette zu entnehmen (s. Tab. 1). Durch Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$



* 149. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 148. Mitt.: Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1337.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Signale von **3** (270 MHz, TMS als innerer Standard, δ -Werte)

	CDCl_3 , 270 MHz	+ Eu(fod) $_3$
2-H	<i>dd</i> 1.54	<i>dd</i> 1.54
3-H	<i>dd</i> 0.66	<i>dd</i> 0.67
3'-H	<i>dd</i> 0.75	<i>dd</i> 0.76
5-H	<i>m</i> 1.25	<i>m</i> 1.26
6-H	<i>m</i> 2.00	<i>m</i> 2.03
7-H	<i>m</i> 1.20	<i>m</i> 1.22
8-H	<i>m</i> 1.34	<i>m</i> 1.35
9-H	<i>m</i> 2.10	<i>m</i> 2.18
10-H	<i>tq</i> 5.45	<i>t(br)</i> 5.64
12-H	<i>s(br)</i> 4.45	<i>s(br)</i> 5.16
13-H	<i>s(br)</i> 1.66	<i>s(br)</i> 1.85
14-H	<i>d</i> 0.96	<i>d</i> 0.97
15-H	<i>s(br)</i> 4.63	<i>s(br)</i> 4.63
15'-H	<i>s(br)</i> 4.81	<i>s(br)</i> 4.81
OAc	<i>s</i> 2.08	<i>s</i> 2.73

$J(\text{Hz})$: 2,3 = 8; 2,3' = 3.5; 3,3' = 4; 7,14 = 6.5; 9,10 = 7; 10,13 = 1.

läßt sich auch die Konfiguration der trisubstituierten Doppelbindung bestimmen. Obwohl nicht alle Signale interpretierbar sind, läßt sich durch Doppelresonanzexperimente zeigen, daß ein Cyclopropanring vorhanden sein muß, der trisubstituiert ist. Während die Protonen an C-3 Signale bei sehr hohem Feld zeigen (*dd(br)* 0.65 und *dd* 0.75), liegt das Signal des dritten Dreiringprotons, wie Doppelresonanz-Experimente zeigen, als *dd* bei 1.54. Dieses ist nur mit einer allylischen Stellung dieses Protons vereinbar. Nach Zusatz von Eu(fod) $_3$ werden die sonst zusammenfallenden Signale der allylischen Protonen getrennt, und man kann durch Entkopplung zeigen, daß neben der exocyclischen Doppelbindung eine

CH_2 -Gruppe steht, die mit einem CH_2 -Multipllett bei ca 1.20 koppelt. Die Zuordnung der übrigen Signale läßt sich ebenfalls durch Entkopplungen sichern. Auch das Massenspektrum ist gut mit der Konstitution **3** vereinbar. Besonders deutlich ist die Abspaltung der Seitenkette unter Bildung eines Fragmentes C_7H_9 zu beobachten. Offen bleibt jedoch die Konfiguration an C-2, C-4 und C-7. Der Grundkohlenwasserstoff ist das bereits bekannte Sesquisabinen [3].

EXPERIMENTELLES

100 g Wurzeln von *Arctotis grandis* Thunb. (angezogen aus Samen vom Botanischen Garten Chelsea, Herbar Nr. 77/965) wurden frisch zerkleinert und mit Et_2O /Petrol 1:2 bei Raumtemp. extrahiert. Der Extrakt ergab nach DC (Sigel, GF 254) 1 mg **2**, Spuren von **1** und 16 mg **3** (Et_2O /Petrol 1:10).

12-Acetoxy-sesquisabinen (**3**): Farbloses Öl. IR: OAc 1745, 1230; $\text{C}=\text{C}$ 3080, 1650, 870 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 262.193

($\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$) (6%), —AcOH 202 (8); 202 —Me 187 (9);  $^+$

93 (60); $\text{H}_3\text{C CO}^+$ 43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-36.9} \frac{578}{-38.5} \frac{546 \text{ nm}}{-43.6} (c = 1.57, \text{CHCl}_3).$$

LITERATUR

1. Samek, Z., Holub, M., Drozda, B. und Gretarczyk, H. (1977) *Coll. Czech. Chem. Commun.* **42**, 2217.
2. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) in *Naturally Occurring Acetylenes*, Academic Press, London.
3. Terhune, S. J., Hogg, J. W., Bronstein, A. C. und Lawrence, B. M. (1975) *Can. J. Chem.* **53**, 3285.

SENKIRKINE AND A NEW SESQUITERPENE GLYCOSIDE, ISOPETASOSIDE, FROM *PETASITES JAPONICUS*

KIYOYUKI YAMADA*, HIROSHI TATEMATSU*, YOSHINORI KYOTANI*, YOSHIMASA HIRATA*, MASANOBU HAGA†, and IWAO HIRONO‡

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University, Chikusa, Nagoya, Japan; † Department of Pharmaceutical Sciences, Higashi Nippon Gakuin University, Ishikari, Hokkaido, Japan; ‡ Department of Carcinogenesis and Cancer Susceptibility, Institute of Medical Science, University of Tokyo, Minato-ku, Tokyo 108, Japan

(Received 26 January 1978)

Key Word Index—*Petasites japonicus*; Compositae; pyrrolizidine alkaloids; senkirkine; sesquiterpene glycoside; isopetasoside; isopetasol.

Petasites japonicus, which is used both as a food and herbal remedy, has been previously examined for sesquiterpenes [1–3], phenolics [4], and essential oils [5]. Carcinogenicity of the young flower stalks of this plant was reported by one of us (I.H.) [6] and in a search for the carcinogen(s), we isolated two new pyrrolizidine alkaloids, petasitenine and neopetasitenine, the structures of which have been elucidated [7, 8]. Furuya *et al.* [9] also isolated a pyrrolizidine alkaloid which they called fukinotoxin [9], but which in fact is petasitenine [10]. Petasitenine has recently been proved to be a carcinogen [11]. Further scrutiny of the alkaloids of *P. japonicus* has now resulted in the isolation of senkirkine

(**1**) [12], a minor alkaloid (the highest yield obtained: ca 0.0001% based on the weight of the dried plant material), which may also be responsible for the carcinogenicity of this plant. The amount of **1** varied with plant age and there was more in the rhizomes of the mature plant (e.g. 0.0026% based on dry wt.) than in the young flower stalks.

A new sesquiterpene glycoside, isopetasoside (**2**) was isolated and characterized as its tetraacetate. Based on spectral properties, the aglycone of **2** was deduced to be isopetasol [13–15]. Acid hydrolysis of **2** afforded glucose and isopetasol. Assignment of the β -anomeric configuration of the glucopyranoside moiety in **2** was based on the