

intensity ratio of *ca* 1:1:2:2 and 1:2:2:2, respectively. The assignments were confirmed by selective proton-decoupling experiments.

EXPERIMENTAL

Precursor acids were purchased commercially.

Large scale recovery of acids. *Bacillus acidocaldarius* was utilized as a source of ω -cycloalkyl fatty acids. The growth conditions, recovery and purification of natural and semi-synthetic ω -cycloalkyl fatty acids were as previously described [4].

¹³C NMR measurements. All measurements were made with a Fourier transform accessory and signal multiplicity was determined by off-resonance decoupling. The samples of ω -cycloalkyl fatty acids (50 mg) were spun in 5 mm tubes using CDCl₃ (0.5 ml) as solvent. The solvent deuterium provided the lock signal; chemical shifts are given as δ values in ppm downfield from the internal TMS ¹³C signal. Chemical shifts are accurate to within ± 0.02 ppm. Spectra were first recorded in the proton noise decoupling mode to measure chemical shifts and the degree of substitution of each carbon atom was then determined by obtaining a second series of spectra in the single frequency off-centre decoupling mode.

Acknowledgements—The authors thank Enrico Esposito and Salvatore Sodano for technical assistance.

REFERENCES

1. De Rosa, M., Gambacorta, A., Minale, L. and Bu'Lock, J. D. (1972) *Biochem. J.* **129**, 751.
2. Oshima, M. and Ariza, T. (1975) *J. Biol. Chem.* **250**, 6963.
3. Hansen, R. I. (1967) *Chem. Ind.* **39**, 1640.
4. De Rosa, M., Gambacorta, A. and Bu'Lock, J. D. (1974) *Phytochemistry* **13**, 905.
5. Dreher, R., Poralla, K. and Koning, W. R. (1976) *J. Bacteriol.* **127**, 1136.
6. De Rosa, M. and Gambacorta, A. (1975) *Phytochemistry* **14**, 209.
7. Batchelor, J. G., Cushley, R. J. and Prestegard, J. H. (1974) *J. Org. Chem.* **39**, 1698.
8. Stothers, J. N. (1972) *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York.
9. Levy, G. C. and Nelson, G. L. (1971) *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*. Wiley-Interscience, New York.
10. Breitmaier, E., Hess, G. and Voelter, W. (1975) *Atlas of Carbon-13 NMR Data*. Heyden, London.
11. Johnson, L. F. and Jankowsky, W. C. (1972) *Carbon-13 NMR Spectra*. Wiley-Interscience, New York.

NEUE ACETYLENVERBINDUNGEN AUS *ATHANASIA TRIDENS**

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

(Eingegangen am 19 Februar 1979)

Key Word Index—*Athanasia tridens*; Compositae; new C₁₇ enediynene; new C₁₈ acetylenic esters.

Die bisherigen Untersuchungen von Vertretern der südafrikanischen Gattung *Athanasia* (Tribus Anthemideae) haben gezeigt, daß eine Gruppe durch Furansesquiterpene und eine zweite durch Acetylenverbindungen, die auch in der nahe verwandten Gattung *Pentzia* vorkommen, charakterisiert werden kann [1–4].

Wir haben jetzt *A. tridens* Oliv. untersucht. Die Wurzeln enthalten **2**, **4**, **6–9** sowie die Methylester **1** und **3**. Die entsprechenden Säuren **2** und **4** haben wir bereits früher isoliert und in die Ester **1** und **3** übergeführt [1], so daß die Strukturen klar sind. Schließlich isoliert man noch das Acetat **5**, dessen Konstitution aus den spektroskopischen Daten folgt. Das UV-Spektrum zeigt, daß ein Endiin vorliegen muß, während das ¹H-NMR-Spektrum die Konfigurationen der Doppelbindungen

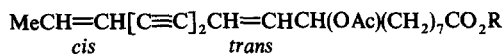
erkennen läßt. Offenbar wird **5** in Analogie zu ähnlichen Verbindungen durch β -Oxydation und Fragmentierung aus **12** über **2** gebildet (s. Schema). Die oberirdischen Teile liefern ebenfalls **1–4**, **6**, **7**, **9** sowie Germacren D (**10**) und Cumarin.

Die Inhaltsstoffe dieses Vertreters zeigen, daß auch diese Art in die Gruppe der mit *Pentzia* nahe verwandten gehören dürfte.

EXPERIMENTELLES

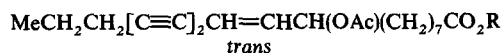
IR: Beckman IR 9, CCl₄; ¹H-NMR: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether–Petrol, 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfach DC (Si gel GF 254). 30 g Wurzeln ergaben in der Reihenfolge ihrer Polarität 2 mg **9**,

* 254. Mitt. in der Serie "Polyacetylenverbindungen"; 253. Mitt.: Bohlmann, F., Zdero, C., Robinson, H. und King, R. M. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1519.



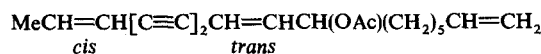
1 R = Me

2 R = H [1]

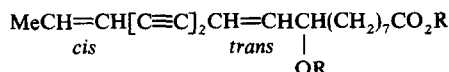
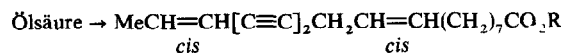
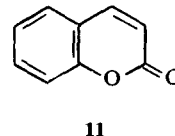
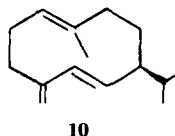
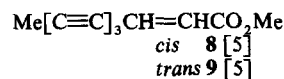
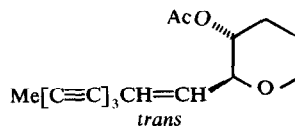
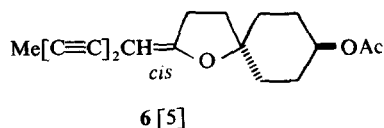


3 R = Me

4 R = H [1]

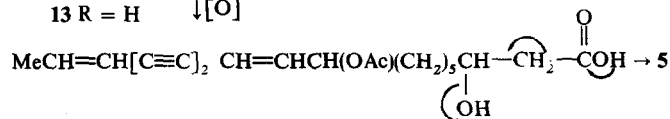


5



12 R = Ac

13 R = H ↓ [O]



1 mg 8, 0.5 mg 5 (Ether-Petrol, 1:10), 10 mg 1 (Ether-Petrol, 1:3), 4 mg 3 (Ether-Petrol, 1:3), 10 mg 6, 8 mg 7, 5 mg 2 und 2 mg 4, während 100 g oberirdische Teile 0.5 mg 10, 5 mg 9, 10 mg 1, 3 mg 3, 2 mg 2, 3 mg 4, 3 mg 6, 1 mg 7 und 1.5 mg 11 lieferten.

8-Acetoxy-heptadeca-1,9t,15c-trien-11,13-diin (5). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 2200 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1745, 1250 (OAc); 955 (*trans* CH=CH); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 311, 292, 276, 261. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2.08 (OAc); $d(\text{br})$ 5.02 (1t-H, $J = 17$); $d(\text{br})$ 4.96 (1c-H, $J = 10$); m 5.30 (2-H, 8-H); m 2.03 (3-H); m 1.28 (4-6-H); m 1.6 (7-H); dd 6.19 (9-H, $J = 15, 6.5$); $d(\text{br})$ 5.78 (10-H, $J = 15$); $d(\text{br})$ 5.60 (15-H, $J = 10$); dq 6.20 (16-H, $J = 10, 7$); dd 1.95 (17-H, $J = 7, 1.5$). MS: M^+ m/e 284.177 (6%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 284.177); -Keten 242 (7); - MeCO^+ 242 (17); - C_6H_{11} 201 (58); - C_7H_{13} 187 (17); MeCO^+ 43 (100).

Danksagung—Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, Univ. of Natal, danken wir für das Pflanzenmaterial.

LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1595.
2. Bohlmann, F. und Rao, N. (1972) *Tetrahedron Letters* 1039.
3. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1975) *Chem. Ber.* **108**, 357.
4. Bohlmann, F. und Knoll, K. H. (1979) *Phytochemistry* **18**, 995.
5. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*, Academic Press, London und New York.