

1640. MS m/e (rel. int.): 424 (12.4, M^+) ($C_{22}H_{32}O_8$); 406 (0.6, $M - 18$), 364 (0.6, $M - 60$); 341 (1.3, $M - 83$); 325 (2.8, $M - 99$); 324 (2.8, $M - 100$); 282 (28.2, $M - 142$); 264 (9.1, $M - 160$); 83 (100.0, C_5H_8O); 55 (18.8, C_4H_7); 43 (14.4, C_2H_3O).

Oxidation of 3 with periodic acid. To a soln of the diol 3 in 15 ml Et_2O was added a saturated soln of periodic acid in Et_2O (10 ml). After 15 min the reaction mixture was washed with H_2O and dried. Evapn provided the α,β -unsaturated aldehyde 4. UV λ_{max}^{MeOH} nm: 220 ($\epsilon = 8700$); IR ν_{max}^{film} cm^{-1} : 1760, 1750, 1730, 1720, 1690. MS, m/e (rel. int.): 422 (2.7, M^+); 380 (1.8, $M - 42$);

362 (1.6, $M - 60$); 363 (1.5, $M - 59$); 339 (7.9, $M - 83$); 323 (73.2, $M - 99$); 83 (100.0, C_5H_8O); 55 (28.1; C_4H_7); 43 (41.5, C_2H_3O).

REFERENCES

1. Quijano, L., Romo de Vivar, A. and Rios, T. (1978) *Rev. Latinoam. Quim.* **9**, 86.
2. Manchand, P. S. and Blount, J. F. (1978) *J. Org. Chem.* **43**, 4352.

SENOXYDEN, EIN NEUER SESQUITERPEN-KOHLENWASSERSTOFF AUS *SENECIO OXYODONTUS**[†]

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 6 März 1979)

Key Word Index—*Senecio oxyodontus*; Compositae; new sesquiterpene hydrocarbon; new carbon skeleton.

Kürzlich haben wir neben anderen Verbindungen aus den Wurzeln von *S. oxyodontus* einen Kohlenwasserstoff isoliert, dessen Konstitution nicht endgültig geklärt werden konnte [1]. Eingehende 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen führen zu der Konstitution 3, insbesondere, wenn man die Daten des aus 3 erhaltenen Epoxids 4 berücksichtigt (s. Tabelle 1). Doppelresonanz-Experimente bei 3 zeigen, daß die allylischen Protonen an C-1 jeweils mit einer Methylgruppe und zwei weiteren Protonen koppeln. Die Signallagen der Kopplungspartner zeigen klar, daß nur die Gruppierung A mit diesen Befunden vereinbar ist (s. Schema). Ungewöhnlich ist lediglich, daß auch eine Kopplung zwischen H_c und H_e vorhanden ist, während das Fehlen einer Kopplung zwischen H_c und H_d auf einen Winkel von ca. 90° zwischen den beiden Wasserstoffen zurückgeführt werden kann, wie aus Modellbetrachtungen zu sehen ist. Da die Signale für H_a und H_c keine weiteren Kopplungen zeigen, müssen beide von quartären C-Atomen flankiert sein, während die Grösse der Kopplungskonstanten für $J_{A,B}$ und $J_{A',B}$ das Vorliegen eines Fünfringes erfordert. Diese Kopplungen sind im entsprechenden Epoxid so klein, daß nur noch ein verbreitertes Singulett für H_B zu beobachten ist.

Die gleiche Situation liegt jedoch z.B. beim Estafiatin (5) vor [2] und auch hier beobachtet man keine vicinalen Kopplungen. Da beim Olefin das Kopplungsmuster nur mit der Gruppierung A gedeutet werden kann, muß beim Epoxid die Gruppierung B vorliegen. Systematische Doppelresonanz-Experimente beim Epoxid nach Zusatz

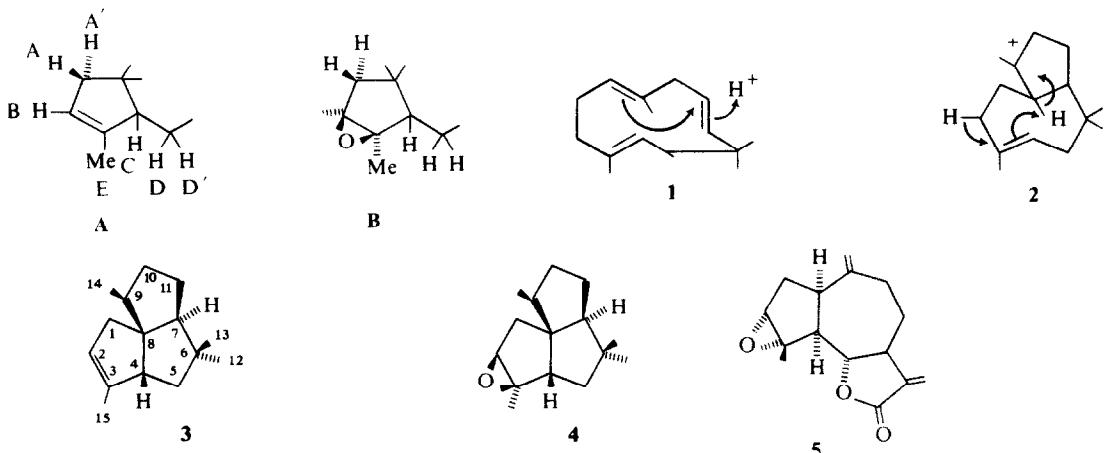
Tabelle 1. 1H -NMR-Daten von 3 und 4 (270 MHz, TMS als innerer Standard)

	3 (C_6D_6)	($CDCl_3$)	4 ($CDCl_3$)	+ $Eu(fod)_3$
1-H	<i>ddq</i> 2.62	<i>d(br)</i> 2.55	<i>d(br)</i> 1.57	<i>d(br)</i> 3.78
1'-H	<i>ddq</i> 2.55	<i>d(br)</i> 2.48	<i>d(br)</i> 1.40	<i>d(br)</i> 3.05
2-H	<i>ddq</i> 5.09	<i>s(br)</i> 5.13	<i>s(br)</i> 3.16	<i>s(br)</i> 8.69
4-H	<i>ddq</i> 2.40	<i>m</i> 2.32	<i>dd</i> 1.88	<i>dd</i> 6.14
5-H	<i>dd</i> 2.35		<i>m</i> 1.96	<i>dd</i> 4.14
5'-H	<i>m</i> 1.88	<i>m</i> 1.9	<i>m</i> 1.96	<i>dd</i> 3.98
7-H	<i>dd</i> 1.75	<i>dd</i> 1.78	<i>dd</i> 1.70	<i>dd</i> 2.80
9-H	<i>dq</i> 1.88	<i>dq</i> 1.98	<i>dq</i> 2.05	<i>dq</i> 4.40
10-H	<i>m</i> 1.45	<i>m</i> 1.66	<i>dd</i> 1.18	<i>m</i> 3.17
10'-H	<i>dd</i> 1.15	<i>dd</i> 1.20		
11-H	<i>m</i> 1.45	<i>m</i> 1.66	<i>s</i> 1.11	<i>dd</i> 2.11
12-H	<i>s</i> 1.08	<i>s</i> 1.08		
13-H	<i>s</i> 1.21	<i>s</i> 1.17	<i>s</i> 1.19	<i>s</i> 2.14
14-H	<i>d</i> 0.98	<i>d</i> 0.84	<i>d</i> 1.07	<i>d</i> 4.08
15-H	<i>ddd</i> 1.61	<i>ddd</i> 1.60	<i>s</i> 1.32	<i>s</i> 4.06

J (Hz): bei 3: 1,1' = 13; 1,2 = 1,2' = 1,15 = 1',15 ~ 2; 1,4 = 1',4 = 1; 4,5 = 8; 4,5' = 2; 4,15 = 1; 5,5' = 11,5; 7,11 = 7,11' = 3; 9,10 = 10,12 = 7; 10,10' = 13; bei 4: 1,1' = 13; 4,5 = 8; 7,11 = 7,11' = 3; 9,10 = 10,12 = 7; 10,11 = 7; 11,11' = 14.

von $Eu(fod)_3$ erlauben die Erweiterung der Partialstruktur B zur Konstitution 4, wobei die Stellung der sekundären Methylgruppe aus den relativen Verschiebungen der entsprechenden Signale folgt. Die absolute Konfiguration kann jedoch nicht angegeben werden. In der Pflanze wird 3 evtl. aus Humulen über 2 gebildet (s. Schema). Das Kohlenstoffgerüst ist bisher nicht

* 225. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 224. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1751.



beobachtet worden. Wir möchten den Kohlenwasserstoff Senoxyden nennen.

EXPERIMENTELLES

360 g Wurzeln von *Senecio oxyodontus* DC. (Herbar Nr. 77/249) ergaben neben den bereits beschriebenen Verbindungen [1] 15 mg 3 (DC an AgNO_3 -imprägniertem Si gel).

Senoxyden (3). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3040, 1645, 1455, 1385, 1375, 1360; MS: M^+ m/e 204.188 (6 %) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, 204.288); $-\text{Me}$ 189 (3); $-\text{C}_4\text{H}_8$ 148 (100); 148 $-\text{Me}$ 133 (7). 15 mg 3 in 2 ml CH_2Cl_2 versetzte man mit 20 mg *m*-Chlorperbenzoësäure.

Nach 1 hr Stehen bei RT wurden neutralgewaschen. Nach DC (Ether-Petrol, 1:20) erhielt man 10 mg 4, farbloses Öl, MS: M^+ m/e 220.182 (55 %) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$, 220.182); $-\text{Me}$ 205 (42); $-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ 163 (40); 205 $-\text{CO}$ 177 (38); C_3H_5 41 (100).

Danksagung—Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal, danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1591.
- Sanzhez-Viesa, F. und Romo, J. (1963) *Tetrahedron* **19**, 1285.