

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_7O); 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_7O); 55 (28.1; C_4H_7); 43 (41.5, C_2H_3O).

REFERENCES

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

SENOXYDEN, EIN NEUER SESQUITERPEN-KOHLLENWASSERSTOFF AUS *SENECIO OXYDONTUS**

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 Epoxyd 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 Epoxyd die Gruppierung B vorliegen. Systematische Doppelresonanz-Experimente beim Epoxyd nach Zusatz

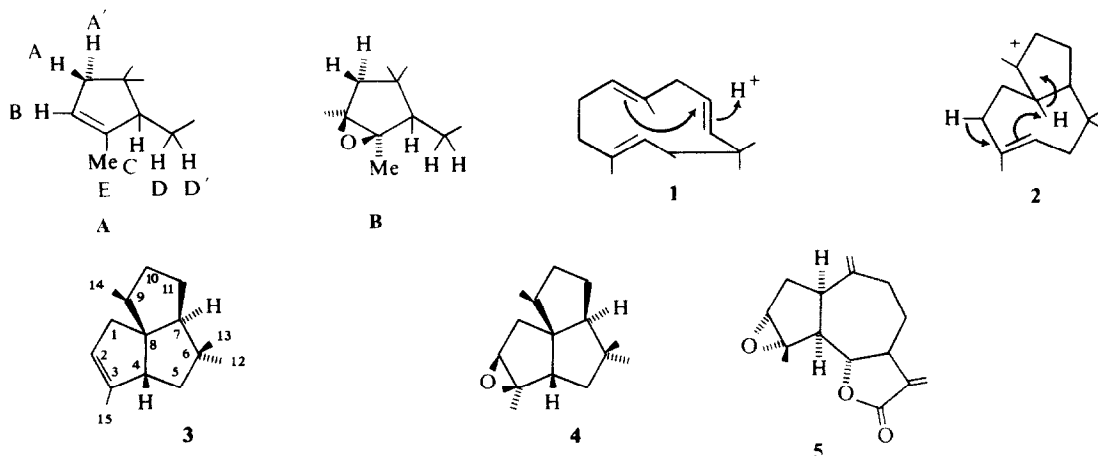
Tabelle 1. 1H -NMR-Daten von 3 und 4 (270 MHz, TMS als innerer Standard)

	3 (C ₆ D ₆)	(CDCl ₃)	4 (CDCl ₃)	+ Eu(fod) ₃
1-H	ddq 2.62	d(br) 2.55	d(br) 1.57	d(br) 3.78
1'-H	ddq 2.55	d(br) 2.48	d(br) 1.40	d(br) 3.05
2-H	ddq 5.09	s(br) 5.13	s(br) 3.16	s(br) 8.69
4-H	dddq 2.40	m 2.32	dd 1.88	dd 6.14
5-H	dd 2.35		m 1.96	dd 4.14
5'-H	m 1.88			dd 3.98
7-H	dd 1.75	dd 1.78	dd 1.70	dd 2.80
9-H	dq 1.88	dq 1.98	dq 2.05	dq 4.40
10-H	m 1.45	m 1.66	dd 1.18	m 3.17
10'-H	dd 1.15	dd 1.20		
11-H	m 1.45	m 1.66	{ dd 2.11 m 2.41	
12-H	s 1.08	s 1.08	s 1.11	s 1.86
13-H	s 1.21	s 1.17	s 1.19	s 2.14
14-H	d 0.98	d 0.84	d 1.07	d 4.08
15-H	ddd 1.61	ddd 1.60	s 1.32	s 4.06

J (Hz): bei 3: 1,1' = 13; 1,2 = 1,2' = 1,5 = 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 evt. 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*-Chlorperbenzoesäure.

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

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