

rührte man 1 hr in 1 ml DMSO mit 100 mg NaOMe. Nach DC (Ether) erhielt man 19 mg **20**, farbloses zähes Öl, IR cm^{-1} : 3630 (OH), 3500–2700, 1710 (CO_2H); MS: M^+ m/e 322.252 (4%) ($\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$); $-\text{H}_2\text{O}$ 304(34); 304 $-\text{Me}$ 289(25); $\text{C}_9\text{H}_{15}^+$ 123(100).

β -Hydroxylabda [7,13E-dien-bzw. 7-en]-15-säuremethylester (**15** und **23**). Farbloses öliges Gemisch, IR cm^{-1} : 3635 (OH), 1740 (CO_2R), 1720, 1650 ($\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$); MS: M^+ m/e 336.266 (6%) ($\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3$), 334(2) ($\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_3$); $-\text{H}_2\text{O}$ 318(10) und 316(2); 220.183 ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$) (100).

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589}{+8.9} + \frac{578}{+9.3} + \frac{546}{+10.4} + \frac{436 \text{ nm}}{+17.5} (c = 1.42).$$

3α -Hydroxylabda-7,13Z-15-säuremethylester (**17**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3640 (OH), 1720, 1650 ($\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$); MS: M^+

m/e 334.251(2%) ($\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_3$); $-\text{H}_2\text{O}$ 318(5); 318 $-\text{Me}$ 303(7); $\text{C}_{15}\text{H}_{23}^+$ 203(100).

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit

LITERATUR

- Bohlman, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 1436.
- Bohlmann, F., Zdero, C., Robinson, H. und King, R. M. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1519.
- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
- Birch, A. J., Dahl, C. J. und Pelter, A. (1967) *Tetrahedron Letters* 481.
- Robertson, A., Whalley, W. B. und Yates, J. (1950) *J. Chem. Soc.* 3117.

EIN NEUES GERMACREN-DERIVAT AUS *IVA XANTHIFOLIA**

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

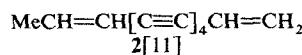
(Eingegangen am 15 März 1979)

Key Word Index—*Iva xanthifolia*; Compositae; new germacrene derivative.

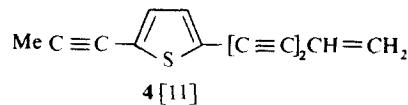
Die Gattung *Iva* (Tribus Heliantheae, Subtribus Ambrosiinae) ist chemisch schon gut untersucht. Vor allem findet man hier, wie in anderen Gattungen der Subtribus, Pseudoguajanolate [1, 2] auch andere Sesquiterpenlactone [3–10]. *Iva xanthifolia* Nutt. (= *Cyclachaena xanthifolia*) ist ebenfalls schon untersucht worden. Neben den Acetylenverbindungen **1–5** ist das Pseudoguajanolid Ivaxanthin [2] isoliert worden. Eine erneute Untersuchung des Wurzelextraktes liefert neben den Acetylenverbindungen **1–5** Sesquiphellandren (**6**), den Isovaleriansäureester **8** und das Guajanolid **9**. Die oberirdischen Teile enthalten neben Germacren D (**7**) und **9** einen *p*-Methoxybenzoësäureester, dem offenbar die Konstitution **10** zukommt. Die Natur des Esterrestes folgt klar aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten (s. Tabelle 1), während die Nachbarstellung des Esterrestes zu einem olefinischen Proton aus Doppelresonanz-Experimenten folgt. Die Summenformel $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$ zeigt, daß neben der Doppelbindung offenbar noch zwei Ringe vorhanden sein müssen. Da das IR-Spektrum keine OH-Bande aufweist, dürfte ein Etherring vorliegen. Wahrscheinlich liegt ein Germacren-Derivat vor, da das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, daß eine Isopropylgruppe vorhanden

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **10–12** (270 MHz, CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

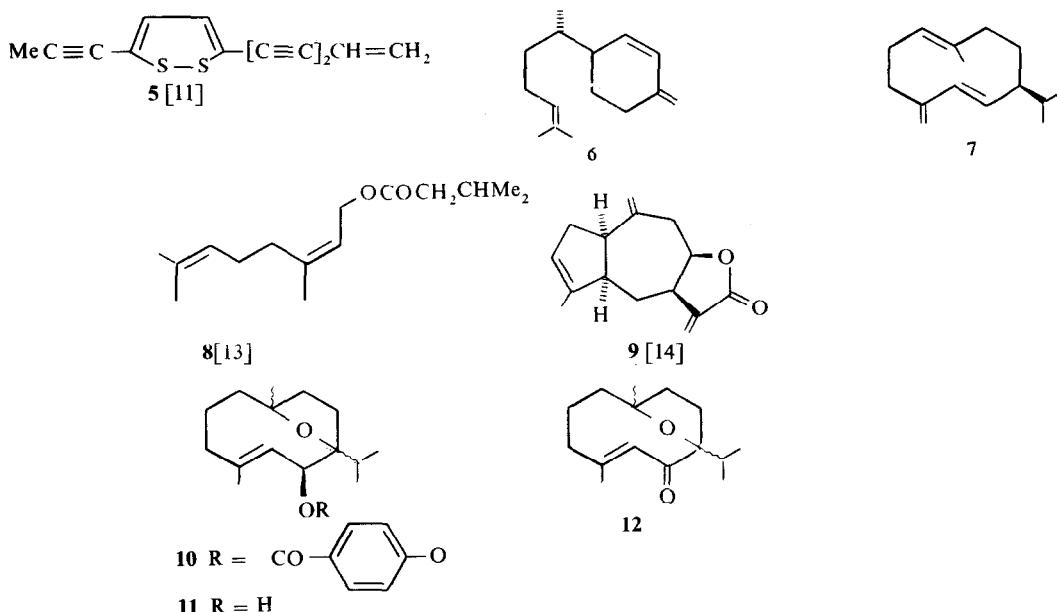
	10	Δ	11	12	Δ
3-H	<i>m</i> 2.37	0.15	<i>m</i> 2.32	<i>m</i> 2.65	—
5-H	<i>d</i> (<i>br</i>) 5.52	0.38	<i>d</i> (<i>br</i>) 5.43	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.81	0.62
6-H	<i>d</i> (<i>br</i>) 5.31	1.00	<i>d</i> (<i>br</i>) 4.07	—	—
11-H	<i>qq</i> 1.87	0.20	<i>qq</i> 1.80	<i>qq</i> 1.78	0.19
12-H	<i>d</i> 1.06	0.14	<i>d</i> 1.00	<i>d</i> 0.97	0.06
13-H	<i>d</i> 0.97	0.08	<i>d</i> 0.94	<i>d</i> 0.94	0.06
14-H	<i>s</i> 1.08	0.20	<i>s</i> 1.00	<i>s</i> 1.20	0.33
15-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.70	0.03	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.70	<i>s</i> (<i>br</i>) 1.88	0.09
2',6'-H	<i>d</i> (<i>br</i>) 8.01	0.48	—	—	—
3',5'-H	<i>d</i> (<i>br</i>) 6.94	0.07	—	—	—
OMe	<i>s</i> 3.88	0.01	—	—	—



3[11]



* 227. Mitt. in de: Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 226. Mitt. Bohlmann, F., Le Van, N., Pham, T. V. C., Jakupovic, J., Schuster, A., Zabel, V. und Watson, W. H. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1831.



ist, sowie neben einer olefinischen Methylgruppe noch eine Methylgruppe, die an einem quartären C-Atom steht. Mit Alanan erhält man den Alkohol **11**, der mit Pyridinchlorochromat das Keton **12** liefert. Eingehende Doppelresonanz-Experimente stützen die angegebene Konstitution, obwohl viele Signale auch bei 270 MHz nicht 1. Ordnung interpretierbar sind (s. Tabelle 1). Zusatz von $(\text{Eu}(\text{fod})_3$ ergibt Verschiebungen, die anzeigen, daß wie in ähnlichen Fällen [12] auch eine Komplexbildung am Ethersauerstoff anzunehmen ist. Da die Gruppierung $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me}) = \text{CHCH}(\text{OR})$ eindeutig aus den NMR-Daten folgt, muß die Etherbrücke zwischen C-7 und C-10 liegen. Somit dürfte die Struktur weitgehend sicher sein, während die Konfigurationen an C-7 und C-10 aus Substanzmangel nicht geklärt werden konnten. **10** möchten wir Cyclachaenin nennen.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV. Direkteinlaß. Die aus Samen vom Botanischen Garten Jalta angezogenen Pflanzen (Herbar Nr. 78/983) wurden frisch zerkleinert und mit Ether-Petrol, 1:2 extrahiert. Die erhaltenen Extrakte trennte man zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel GF 254). Bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen von authentischen Verbindungen. 500 g Wurzeln ergaben wie bereits beschrieben **1-5** [4] sowie 20 mg **6**, 30 mg **8** und 30 mg **9**, während 1 kg oberirdische Teile 70 mg **7**, 10 mg **9** und 10 mg **10** (Ether-Petrol, 1:3) lieferten.

Cyclachaenin (10). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1710, 1610, 1510 ($\text{Ph CO}_2\text{R}$); 845 ($=\text{CH}$). MS: $\text{M}^+ m/e$ 372.230 (10 %) (ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$ 372.230); $-\text{H}_2\text{O}$ 354(2); 354 $- \text{C}_3\text{H}_7$ 311(1); $\text{M}^+ - \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ 220(6); 220 $- \text{Me}$ 205(4); 220 $- \text{H}_2\text{O}$ 202 (16); 220 $- \text{C}_3\text{H}_7$ 177(11); 202 $- \text{C}_3\text{H}_7$ 159(24); $\text{MeO C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ 152(9); $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$ 135(100); 135 $- \text{CO}$ 107(11); 107 $- \text{CH}_2\text{O}$ 87(13).

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589}{-89.6} \quad \frac{578}{-94.2} \quad \frac{546}{-108.3} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-197.2} \quad (c = 1.0).$$

10 mg **10** in 2 ml absol. Ether versetzte man mit 20 mg LiAlH_4 . Nach 5 min zersetzte man mit verd. H_2SO_4 und reinigte durch DC (Ether/Petrol, 1:1). Man erhielt 4 mg **11**, farbloses Öl, $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 1. 4 mg **11** in 2 ml CH_2Cl_2 rührte man 30 min mit 10 mg Pyridinchlorochromat. Nach DC (Ether-Petrol, 1:3) erhielt man 2 mg **12**, farbloses Öl. IR cm^{-1} : 1670, 1635 ($=\text{C CO}$); 1350, 1120; MS: $\text{M}^+ m/e$ 236.178 (62); 236 $- \text{C}_3\text{H}_7$ 193 (62); 193 $- \text{H}_2\text{O}$ 175 (38); 175 $- \text{CO}$ 147 (64); $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$ 82(100).

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. Farkas, L., Nogradi, M., Sudarsanam, V. und Herz, W. (1966) *J. Org. Chem.* **31**, 3228.
2. Samek, Z., Holub, M., Novikov, V. J., Forostjan, I. N. und Popa, D. P. (1970) *Collect. Czech. Chem. Commun.* **35**, 3818.
3. Herz, W., Sudarsanam, V. und Schmid, J. J. (1966) *J. Org. Chem.* **31**, 3232.
4. Chikamatsu, H. und Herz, W. (1973) *J. Org. Chem.* **38**, 585.
5. Herz, W., Bhat, S. V. und Sudarsanam, V. (1972) *Phytochemistry* **11**, 1829.
6. Herz, W., Chikamatsu, H., Viswanathan, N. und Sudarsanam, V. (1967) *J. Org. Chem.* **32**, 682.
7. Herz, W. und Högnauer, G. (1962) *J. Org. Chem.* **27**, 905.
8. Herz, W., Högnauer, G. und de Vivar, A. R. (1964) *J. Org. Chem.* **29**, 1022.
9. Herz, W., de Vivar, A. R. und Lakshmikanthan, M. V. (1965) *J. Org. Chem.* **30**, 118.
10. Herz, W., Sumi, Y., Sudarsanam, V. und Raulis, D. (1967) *J. Org. Chem.* **32**, 3658.
11. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
12. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 1409.
13. Bohlmann, F., Zdero, C. und Faass, U. (1973) *Chem. Ber.* **106**, 2904.
14. Bohlmann, F., Zdero, C., King, R. M. und Robinson, H. (1979) *Phytochemistry* **18** (im Druck).