

NEUE LABDAN-DERIVATE UND SESQUITERPENE AUS *SILPHIUM*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN und JASMIN JAKUPOVIC

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

(Eingegangen am 6 April 1979)

Key Word Index—*Silphium perfoliatum*; *S. terebinthinaceum*; *S. astericus*; *S. integrifolium*; Compositae; new labdane derivatives; linolenic acid degradation products; new sesquiterpenes.

Abstract—The investigation of four *Silphium* species afforded eight new labdane derivatives, all with an unusual five-membered oxygen ring, so far only present in carterochaetol. Furthermore, two degradation products of linolenic acid and three new sesquiterpene alcohols were isolated. The structures were elucidated by extensive ^1H -NMR investigations and by some chemical transformations.

EINLEITUNG

Die Gattung *Silphium* (Tribus Heliantheae, Fam. Compositae) wird nach Stuessy [1] in die Subtribus Engelmanniinae eingeordnet. Von den 23 Arten sind chemisch noch keine näher untersucht worden. Wir haben daher vier Arten aus Samen angezogen und auf ihre Inhaltsstoffe untersucht. Neben mehreren neuen Labdan-Derivaten mit 8.12-Ether-Brücke isoliert man drei neue Sesquiterpene vom Guajan bzw. Carabran-Typ. Außerdem enthalten alle Arten neuartige Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe über die gesondert berichtet wird [2].

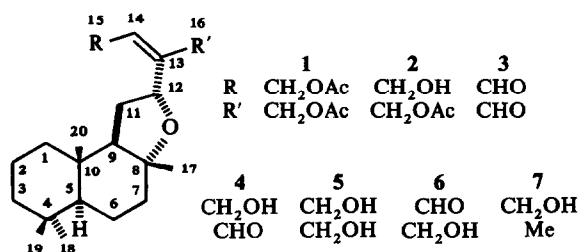
DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die Wurzeln von *S. perfoliatum* L. enthalten ein komplexes Gemisch von Diterpenen, bei denen es sich offenbar um Labdan-Derivate handelt. Hauptinhaltsstoff ist ein Diol der Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß es sich offensichtlich um ein Hydroxy-Derivat des kürzlich aus einer *Carterothamus*-Art isolierten Carterochaetols (7) handelt [3] (s. Tabelle 1). Die zusätzliche OH-Gruppe kann nach den

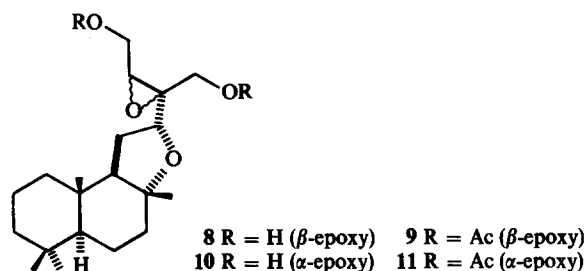
Ethersauerstoff vorliegt. Die sich so ergebende Konformation würde erklären, daß nur ein Proton eine Kopplung mit dem OH-Proton zeigt. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum ist gut mit der angegebenen Struktur vereinbar (s. Experimentelles). Die Signalzuordnung erfolgt durch Vergleich mit ^{13}C -Daten ähnlicher Systeme [4, 5] sowie auf Grund der üblichen Verschiebungsregeln.

5 liefert mit Mangandioxid den Dialdehyd 3 sowie die isomeren Hydroxyaldehyde 4 und 6. 3 und 4 haben wir auch als Naturstoffe isoliert. Die ^1H -NMR-Daten dieser Aldehyde bestätigen erneut die angenommene Konfiguration der 13.14-Doppelbindung (s. Tabelle 1). Weiterhin isoliert man das Diacetat 1 und das Hydroxyacetat 2, deren Strukturen wiederum klar aus den NMR-Daten folgen (s. Tabelle 1). 1 erhält man im übrigen auch durch Acetylierung von 5.

In geringer Konzentration isoliert man ein weiteres Diterpen, bei dem es sich offensichtlich um ein Epoxid von 5 handelt. Entsprechend erhält man aus 5 mit *m*-Chlorperbenzoesäure den Naturstoff sowie das Epimer. Die beiden Epoxide geben mit Acetanhydrid die



NMR-Daten nur an C-16 angeordnet sein, so daß dem Naturstoff die Struktur 5 zukommt. Die entsprechenden Protonensignale erscheinen als Doppeldublett und Dublett, was vermuten läßt, daß eine H-Brücke zum



epimeren Diacetate 9 und 11. Eine eingehende Analyse aller ^1H -NMR-Spektren (s. Tabelle 1) macht wahrscheinlich, daß dem Naturstoff die Konfiguration 8 zukommt, da nur bei 10 eine, wie am Modell zu erkennen ist, unbehinderte 6-Ring-Wasserstoffbrücke möglich ist. Entsprechend beobachtet man nur im NMR-Spektrum von 10 für 16-H Doppeldubletts. Auch die tiefere Lage des Signals für 15-H beim Diacetat 11 gegenüber der bei 9 spricht für diese Zuordnung. In kleinerer Menge liegt

* 232. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 231. Mitt. Bohlmann, F., Zdero, C., Robinson, H. und King, R. M. (1979) *Phytochemistry* 18, 1889.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von 1–6 und 8–11 (270 MHz, CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

	1	2	3	4	5	Δ^*	6	8	9	10	11
7 β -H	ddd 1.97	ddd 1.96	ddd 2.01	ddd 1.98	ddd 1.97		ddd 1.98				
12-H	dd 4.80	dd 4.79	dd 5.00	m 5.0	dd 4.86	0.68	dd 5.33	dd 4.04	dd 4.10	dd 4.10	dd 4.07
14-H	t(br) 5.66	t(br) 5.81	dd 6.38	dd 6.59	t(br) 5.73	0.52	dd 6.12	dd 3.34	dd 3.34	dd 3.34	dd 3.26
15-H	m 4.7	m 4.22	d 10.84	m 5.25	dd 4.27	0.99	d 10.15	m 3.75	d 4.37	m 3.89	dd 4.50
15'-H					dd 4.11	0.41			d 4.09		dd 4.36
16-H					dd 3.99	0.53			d 4.39		dd 4.10
16'-H					d 4.37	0.27			d 4.44		dd 4.06
17-H	s 1.19	s 1.18	s 1.07	s 1.15	s 1.25	0.30	s 1.21	s 1.20	s 1.17	s 1.19	s 1.17
18-H	s 0.83	s 0.83	s 0.82	s 0.82	s 0.84	0.01	s 0.82	s 0.83		s 0.83	
19-H	s 0.86	s 0.85	s 0.83	s 0.82	s 0.87	0.02	s 0.82	s 0.86		s 0.86	
20-H	s 0.89	s 0.87	s 0.88	s 0.88	s 0.88	0.07	s 0.89	s 0.88		s 0.88	
OAc	s 2.07	s 2.08	—	—	—	—	—	—	s 2.07	—	s 2.07
	s 2.10	—	—	—	—	—	—	—	s 2.11	—	s 2.11
OH	—	s(br) 2.35	—	—	s(br) 2.16		—	—	—	—	—
					d(br) 2.95						

* Δ —Werte nach Zusatz von ca 0.2 Äquivalenten Eu(fod)_3 .

$J(\text{Hz})$: $6\alpha,7\alpha = 6\beta,7\alpha = 3$; $7\alpha,7\beta = 12$; $11,12 = 8$; $11',12 = 6$; $14,15 = 6.5$; bei 3: $12,14 = 2.5$; bei 4 und 6: $12,14 = 1.5$; bei 5: $14,15 = 14,15' = 6.5$; $15,\text{OH} = 7$; $15,15' = 13$; $16,16' = 13$; $13,\text{OH} = 9$; bei 8: $11,12 = 9$; $11',12 = 6$; $14,15 = 6$; bei 9: $11,12 = 8$; $11',12 = 6$; $14,15 = 3.5$; $14,15' = 5$; $15,15' = 12.5$; $16,16' = 13$; bei 10: $11,12 = 8$; $11',12 = 8.5$; $14,15 = 6$; $14,15' = 5$; $16,16' = 9$; $16,\text{OH} = 8$; $16',\text{OH} = 11$; bei 11: $11,12 = 5$; $14,15 = 7$; $14,15' = 3$; $15,15' = 16,16' = 12$.

auch 10 als Naturstoff vor. Neben 3 isoliert man noch einen weiteren Dialdehyd, der sich schon im IR-Spektrum deutlich von 3 unterscheidet. Neben einer Bande für einen nicht konjugierten Aldehyd (1722 cm^{-1}) beobachtet man eine intensive Bande bei 1640 cm^{-1} , die nur mit dem Vorliegen eines vinylogenen Esters gedeutet werden kann. Demnach kommen für den Naturstoff nur die Strukturen 12 oder 15 in Betracht. Da dieser schon mit Spuren Säure isomerisierbar ist, kann die Entscheidung durch Vergleich der beiden ^1H -NMR-Spektren eindeutig gefällt werden (s. Tabelle 2). Während beim Naturstoff für 11-H ein Dublett bei 2.50 beobachtet wird, liegen die Signale beim Isomeren deutlich tiefer, da hier

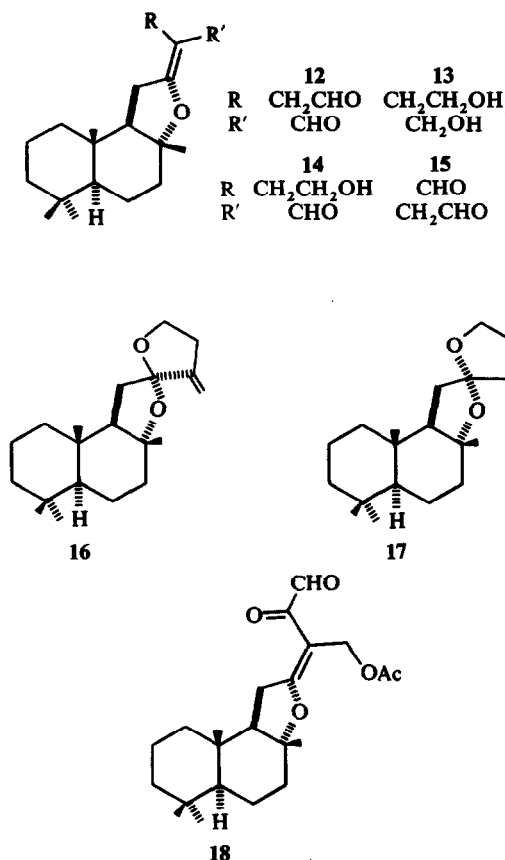
die Protonen an C-11 in den Deshielding-Bereich der konjugierten Aldehydgruppe gelangen. Somit kommt dem Naturstoff die Konfiguration 12 zu. Er gibt mit Alanat neben dem Diol 13 auch den Monoaldehyd 14, dessen Struktur eindeutig aus dem ^1H -NMR-Spektrum folgt (s. Tabelle 2). Damit wird ebenfalls die Konfiguration des Naturstoffs gestützt. Als Nebenprodukte erhält man bei der Reduktion auch die beiden Spiroketale 16 und 17, die offenbar durch Addition der Hydroxylgruppen an die Enolether-Doppelbindung und anschließende Eliminierung gebildet werden (s. Schema).

Für die angenommenen Konfigurationen sprechen Modellbetrachtungen, die zeigen, daß bei 16 die Methyl-

Tabelle 2. ^1H -NMR-Daten von 12–18 (270 MHz, CDCl_3)

	12	13	14	15	16	17	18
6 α -H	dddd 1.38		dddd 1.37	dddd 1.38			
6 β -H	dddd 1.91		dddd 1.90	dddd 1.90			
7 α -H	ddd 2.14		ddd 2.12	ddd 2.12			
7 β -H	ddd 1.66		m 1.6	m 1.65			
9 β -H	dd 1.75		dd 1.73	dd 1.79	dd 1.63	dd 1.83	
11-H	d 2.50	{ dd 2.38 dd 2.23 }	{ dd 2.70 dd 2.50 }	{ dd 3.11 dd 2.73 }	{ dd 2.10 dd 2.01 }	{ dd 2.04 dd 1.96 }	{ dd 2.87 dd 2.65 }
14-H	dd 3.16	m 2.26	t 2.39	d(br) 3.28	m 2.61	dddd 2.75	—
14'-H	dd 3.27			d(br) 3.37		dddd 2.59	
15-H	dd 9.53	t 3.67	t(br) 3.64	dd 9.54	m 3.91	ddd 3.98	s 10.01
15'-H						ddd 3.80	
16-H						dd 5.17	
16'-H	s 10.04	d 4.13	s 10.03	s 9.71	dd 5.04	dd 5.10	s 4.73
17-H	s 1.28	s 1.14	s 1.26	s 1.25	s 1.30	s 1.20	s 1.28
18-H	s 0.85	s 0.84	s 0.86	s 0.86	s 0.84	s 0.87	s 0.85
19-H	s 0.91	s 0.86	s 0.91	s 0.90	s 0.89	s 0.89	s 0.91
20-H	s 0.91	s 0.87	s 0.91	s 0.93	s 0.89	s 0.89	s 0.91
OAc	—	—	—	—	—	—	s 2.04

$J(\text{Hz})$: $5\beta,6\alpha = 6\alpha,7\beta \sim 10$; $5\beta,6\beta = 3$; $6\alpha,6\beta = 13$; $6\beta,7\alpha = 6\beta,7\beta = 3$; $7\alpha,7\beta = 12$; bei 12: $9\beta,11 = 10$; $14,15 = 2$; bei 13: $9\beta,11 = 6.5$; $11,11' = 13$; $14,15 = 6$; $16,16' = 11.5$; bei 14: $9\beta,11 = 6$; $9\beta,11' = 13$; $10,11' = 16$; $14,15 = 6$; bei 15: $9\beta,11 = 6$; $9\beta,11' = 14$; $11,11' = 14,14' = 16$; $14,15 = 1.5$; bei 16: $9\beta,11 = 7$; $9\beta,11' = 11,11' = 13$; $14,16 = 2$; bei 17: $9\beta,11 = 3$; $9\beta,11' = 9$; $11,11' = 13$; $14,14' = 15$; $14,15 = 14,15' = 7.5$; $14,16 = 2$; $14',15 = 7.5$; $14',15' = 5$; $14',16 = 2$; $15,15' = 8$; bei 18: $9\beta,11 = 6.5$; $9\beta,11' = 14$; $11,11' = 17$.

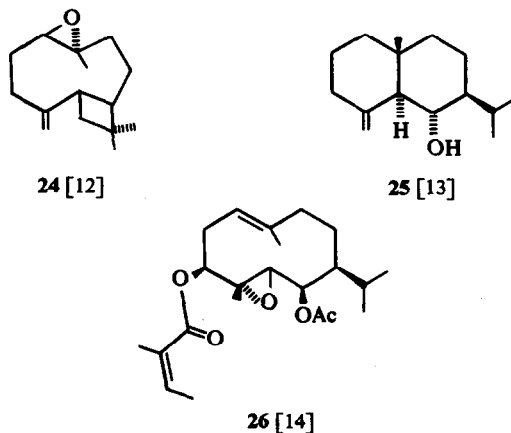


gruppe an C-8 in den Deshielding-Bereich des neuen Ethersauerstoffs gelangt. Entsprechend liegt das Methylsignal bei 16 bei tieferen Feldern als bei 17. Schließlich isoliert man auch noch ein Aldehydacetat, das noch eine zusätzliche Ketogruppe enthält, wie aus der Summenformel und dem IR-Spektrum zu entnehmen ist. Alle Daten sind gut vereinbar mit der Struktur 18. Die Lage des Signals des Aldehyd-Protons spricht gegen die formal mögliche Vertauschung der Positionen der Aldehyd- und der Methylolacetat-Gruppe. Die absolute Konfiguration der neuen Diterpene kann nicht sicher angegeben werden, zumal die optischen Rotationen unterschiedlich sind. 5 möchten wir 16-Hydroxycarterochaetol und entsprechend 4 16-Hydroxycarterochaetal

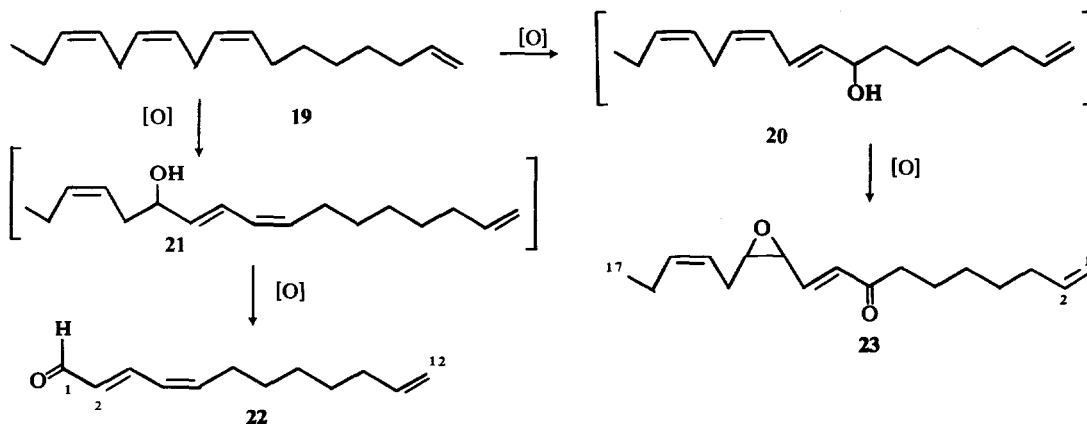
nennen. Für die übrigen Verbindungen lassen sich Namen von diesen beiden ableiten. Während Labdan-Derivate mit 8.13-Etherbrücke recht häufig vorkommen, scheinen die hier beschriebenen recht selten zu sein. Bisher haben wir, wie erwähnt, nur aus einer *Carterothammus*-Art eine derartige Verbindung isoliert [3]. Wahrscheinlich sind 1-5 Vorstufen für die weitverbreiteten Furanditerpene.

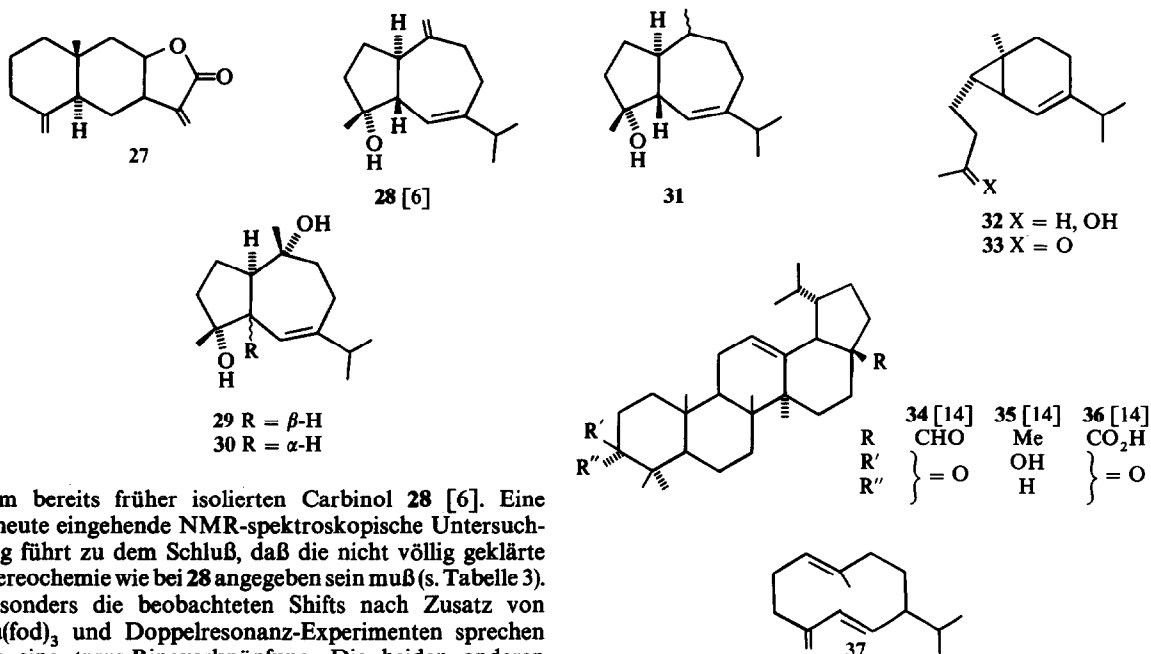
Der Wurzelextrakt liefert weiterhin einen Aldehyd und ein Keton, bei dem es sich nach den spektroskopischen Daten um 22 und 23 handelt (s. Experimentelles). Molekül-Ionen wurden jedoch bei beiden Verbindungen nicht beobachtet. Erst durch chemische Ionisation erhält man $M + 1$ -Ionen. Stellung und Konfiguration der Doppelbindungen folgen klar aus den 1H -NMR-Daten. Beide Naturstoffe entstehen wahrscheinlich aus dem Kohlenwasserstoff 19, der ebenfalls isoliert wurde. Die aus der Fettsäurebiochemie bekannten Oxidationsschritte lassen die Bildung von 22 und 23 zwanglos deuten, wobei allerdings die Frage offen ist, ob 19 oder Linolensäure, die ihrerseits Vorstufe von 19 sein dürfte, als Substrat anzunehmen ist (s. Schema). U.W. sind derartige Abbauprodukte noch nicht beobachtet worden.

Neben mehreren z.T. ungewöhnlichen Sesquiterpenkohlenwasserstoffen, über die demnächst berichtet



wird [2], isoliert man auch ein komplexes Gemisch mehrerer sauerstoffhaltiger Sesquiterpene. Neben Caryophyllenepoxid (24), dem Eudesman-Derivat 25, dem Germacren-Derivat 26 und Isoalantolacton (27) isoliert man drei Guajane. Das weniger polare ist identisch mit





dem bereits früher isolierten Carbinol **28** [6]. Eine erneute eingehende NMR-spektroskopische Untersuchung führt zu dem Schluß, daß die nicht völlig geklärte Stereochemie wie bei **28** angegeben sein muß (s. Tabelle 3). Besonders die beobachteten Shifts nach Zusatz von Eu(fod)₃ und Doppelresonanz-Experimenten sprechen für eine *trans*-Ringverknüpfung. Die beiden anderen Guajane sind die an C-5 isomeren Diole **29** und **30**. Das ergibt sich eindeutig aus den NMR-Daten, wenn man die Situation an Modellen betrachtet. Bei **29** muß eine *trans*-Verknüpfung angenommen werden (s. Tabelle 3). Bei **28** und **29** beträgt die Kopplung $J_{1,5}$ ca 10 Hz, während die bei **30** deutlich kleiner ist (4 Hz) und alles dafür spricht, daß hier eine andere Konfiguration an C-5 vorliegt. Insbesondere sind die durchgeführten Messungen unter Zusatz von steigenden Mengen Eu(fod)₃ bei **29–30** am besten mit den angegebenen Konfigurationen vereinbar.

In kleiner Menge isoliert man auch noch das 10.14-Dihydroderivat von **28**, das Carbinol **31**. Die Konfiguration an C-10 ließ sich jedoch aus Substanzmangel nicht klären. Die NMR-Daten sprechen für eine analoge Konfiguration an den übrigen Zentren (s. Tabelle 3). Schließlich erhält man noch ein Keton, das erst nach Reduktion als Alkohol rein isoliert werden konnte. Das NMR-Spektrum des Carbinols spricht eindeutig für die Struktur **32**. Es ähnelt denen entsprechender Methyl-lactone [7]. Als Naturstoff liegt demnach das dem Carabron zugrunde liegende Keton **33** vor, das wir Precarabron nennen möchten.

Die oberirdischen Teile enthalten neben Germacren D (**37**) und dem Carbinol **25** die Triterpene **34** und **35**.

Auch die Wurzeln von *S. asteriscus* L. enthalten 2–5 und das Triterpen **36**, während die oberirdischen Teile neben **37** den Aldehyd **34** liefern. Die Wurzeln von *S. integrifolium* Michx. liefern neben Isohumulen wiederum 2–5, während die von *S. terebinthinaceum* Jacq. neben 2–5 auch **12** und **29** enthalten.

Überblickt man die Inhaltsstoffe der untersuchten *Silphium*-Arten, so fällt auf, daß alle Arten ein weitgehend einheitliches Bild zeigen. Vergleicht man jedoch dieses mit den wenigen bisher vorliegenden Ergebnissen aus anderen Gattungen, die zur Subtribus Engelmanniinae gerechnet werden, so ergeben sich keine Parallelen. Aus *Berlandiera*-Arten wurden Guajanolide isoliert [8], aus eine *Dugesia*-Art ein Eremophilanolid [10], während die Untersuchung einer *Engelmannia*-Art ein Thiophenacetylen und einer *Lindheimeria*-Art nur das weitverbreitete Pentainen ergab [11]. Zweifellos müssen jedoch mehr Vertreter untersucht werden, bevor definierte Schlußfolgerungen gezogen werden können.

Tabelle 3. ¹H-NMR-Daten von **28–32** (270 MHz)

	28 (C ₆ D ₆)	+ Eu(fod) ₃	29 (CDCl ₃)	+ Eu(fod) ₃	30 (CDCl ₃)	+ Eu(fod) ₃	31 (CDCl ₃)	32 (CDCl ₃)
1-H	<i>m</i> 2.25	<i>ddd</i> 3.06		<i>ddd</i> 5.31	<i>m</i> 2.68	<i>ddd</i> (<i>br</i>) 3.51		<i>t</i> (<i>br</i>) 0.61
5-H	<i>d</i> (<i>br</i>) 2.34	<i>d</i> (<i>br</i>) 4.18	<i>m</i> 2.18	<i>d</i> (<i>br</i>) 5.21	<i>m</i> 2.61	<i>dd</i> 3.21	<i>d</i> (<i>br</i>) 2.34	<i>m</i> 1.84
6-H	<i>d</i> 5.70	<i>d</i> 7.04	<i>d</i> 5.51	<i>d</i> 7.32	<i>d</i> 5.15	<i>d</i> 5.40	<i>d</i> 5.51	<i>d</i> (<i>br</i>) 5.71
8 α -H	<i>dd</i> (<i>br</i>) 2.55	<i>dd</i> (<i>br</i>) 2.83	<i>dd</i> (<i>br</i>) 1.94		<i>dd</i> (<i>br</i>) 2.34	<i>dd</i> (<i>br</i>) 2.61	<i>m</i> 2.61	
11-H	<i>qq</i> 2.24	<i>m</i> 2.5	<i>qq</i> 2.24	<i>qq</i> 2.79	<i>qq</i> 2.25	<i>qq</i> 2.33		<i>qq</i> 2.10
12-H	<i>d</i> 1.02	<i>d</i> 1.21	<i>d</i> 0.99	<i>d</i> 1.36	<i>d</i> 0.99	<i>d</i> 1.06	<i>d</i> 0.98	<i>d</i> 0.94
13-H	<i>d</i> 1.01	<i>d</i> 1.20	<i>d</i> 0.98	<i>d</i> 1.35	<i>d</i> 0.98	<i>d</i> 1.04	<i>d</i> 0.97	<i>d</i> 0.92
14-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 4.88	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.11	} <i>s</i> 1.28	} <i>s</i> 3.89	} <i>s</i> 1.18	} <i>s</i> 1.67	} <i>d</i> 0.89	} <i>s</i> 1.16
14'-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 4.82	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.08						
15-H	<i>s</i> 1.15	<i>s</i> 2.63		<i>s</i> 3.01	<i>s</i> 1.41	<i>s</i> 1.54	<i>s</i> 1.20	<i>s</i> 1.20

J (Hz): bei **28/29** und **31**: 1,2 = 1,5 = 10; 5,6 = 2,5; 8,8' = 13; 8,9 = 9,5; 11,12 = 11,13 = 7; bei **30**: 1,5 = 5,6 = 4; bei **32**: 1,2 = 4; 4,15 = 6,5; 5,6 = 5; 11,12 = 11,13 = 7.

EXPERIMENTELLES

IR: CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711 bzw. 44, 70 eV, Direktinlaß, CI: Isobutan als Stoßgas; optische Rotation: CHCl_3 . Die aus Samen angezogenen Pflanzen extrahierte man frisch zerkleinert mit Ether-Petrol und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel GF 254). Bereits bekannte Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen von authentischem Material.

Silphium perfoliatum (Herbar Nr. 78/1180). 2 kg Wurzeln ergaben neben 2 g eines komplexen Sesquiterpenkohlenwasserstoff-Gemisches, über das gesondert berichtet werden wird, 20 mg 1 (Ether-Petrol, 1:10), 1.1 g 2 (Ether-Petrol, 1:1), 2.2 g 3 (Ether-Petrol, 1:3), 0.8 g 4 (Ether-Petrol, 1:1), 1.4 g 5 (Ether-Petrol, 1:10), 60 mg 10 (Ether), 120 mg 12 (Ether-Petrol, 1:1), 20 mg 18 (Ether-Petrol, 1:1), 180 mg 19, 20 mg 22 (Ether-Petrol, 1:10), 15 mg 23 (Ether-Petrol, 1:3), 15 mg 24, 2 mg 25, 5 mg 26, 80 mg 27, 120 mg 28, 1.1 g 29 (Ether-MeOH, 50:1), 15 mg 30 (Ether-*tert.* BuOH, 4:1) und 2 mg 31 (Ether-Petrol, 1:3).

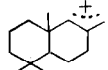
2 kg oberirdische Teile lieferten 40 mg 25, 100 mg 34, 300 mg 35 und 350 mg 37.

Silphium asteriscus (Herbar Nr. 78/1189). 200 g Wurzeln ergaben 200 mg Kohlenwasserstoffgemisch (s.o.), 180 mg 2, 300 mg 3, 20 mg 4, 190 mg 5 und 80 mg 36, während 1 kg oberirdische Teile 300 mg 34 und 200 mg 37 lieferten.

Silphium integrifolium (Herbar Nr. 78/1187). 150 g Wurzeln ergaben 150 mg Isohumulon, 140 mg 2, 60 mg 3, 40 mg 4 und 170 mg 5.

Silphium terebinthinaceum (Herbar Nr. 78/1183). 250 g Wurzeln ergaben 600 mg Kohlenwasserstoffgemisch (s.o.) 120 mg 2, 400 mg 3, 110 mg 4, 160 mg 5, 150 mg 12 und 60 mg 29.

16-Acetoxy-carterochaetolacetat (1). Zähes farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1740, 1230. MS: M^+ m/e 406.272 (8%) (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_5$, 406.272); $-\text{Me}$ 391 (18); $-\text{HOAc}$ 346 (30); 346 $-\text{Me}$ 331 (8); 346 $-\text{HOAc}$ 286 (19); 286 $-\text{Me}$ 271 (37);

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}^+$ 191 (100) ().

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-19.8} \quad \frac{578}{-20.4} \quad \frac{546}{-23.0} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-36.7} \quad (c = 3.74).$$

16-Acetoxy-carterochaetol (2). Zähes farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3630 (OH); 1750, 1240 (OAc). MS: M^+ m/e 364.261 (0.6%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_4$, 364.261); $-\text{Me}$ 349 (1.5); $-\text{H}_2\text{O}$ 346 (3); $-\text{CH}_2\text{OH}$ 333 (3); $-\text{HOAc}$ 304 (3.5); 304 $-\text{Me}$ 289 (4.5); 304 $-\text{H}_2\text{O}$ 286 (5); 286 $-\text{Me}$ 271 (9); $\text{C}_{14}\text{H}_{23}^+$ 191 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-16.3} \quad \frac{578}{-17.2} \quad \frac{546}{-19.4} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-30.3} \quad (c = 1.22).$$

16-Oxo-carterochaetol (3). Zähes, farbloses Öl, IR cm^{-1} : 2730, 1700 (CHO); 1680 ($\text{C}=\text{CCHO}$). MS: M^+ m/e 318.220 (14%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$, 318.220); $-\text{Me}$ 303 (77); $\text{C}_{14}\text{H}_{23}^+$ 191 (100).

16-Oxo-carterochaetol (4). Zähes, farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3640 (OH); 2720, 1690 ($\text{C}=\text{CCHO}$). MS: M^+ m/e 320.235 (5%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$, 320.235); $-\text{Me}$ 305 (48); $-\text{H}_2\text{O}$ 302 (15); 305 $-\text{H}_2\text{O}$ 287 (18); $\text{C}_{14}\text{H}_{23}^+$ 191 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-11.7} \quad \frac{578}{-12.4} \quad \frac{546}{-14.2} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-21.1} \quad (c = 2.06).$$

16-Hydroxy-carterochaetol (5). Farblose Kristalle, Schmp. 175.2° (Ether-Petrol) IR cm^{-1} (KBr): 3360, 330 (OH); MS: M^+ m/e 322.251 (1%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$, 322.251); $-\text{Me}$ 307 (19); $\text{C}_{14}\text{H}_{23}^+$ 191 (100), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , C-1 bis C-20): t 40.4, t 18.5, t 42.6, s 33.2, d 57.3, t 21.3, t 40.8, s 82.1, d 61.0, s 36.6,

t 29.5, d 77.3, s 142.0, d 127.8, t 64.8, t 58.4, q 33.5, q 24.5, q 21.0, q 16.1.

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-48.4} \quad \frac{578}{-50.3} \quad \frac{546}{-57.4} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-98.1} \quad (c = 2.31).$$

20 mg 5 rührte man in 3 ml Ether 1 hr mit 200 mg MnO_2 . Nach DC (Ether-Petrol, 2:1) erhielt man 3 mg 6, 3 mg 4 und 10 mg 3. 3 und 4 sind identisch mit natürlichem Material. 40 mg 5 erwärmte man in 1 ml Ac_2O 1 hr auf 70°. Nach DC (Ether-Petrol, 1:3) erhielt man 42 mg 1, identisch mit dem Naturstoff.

20 mg 5 in 2 ml CH_2Cl_2 rührte man unter Zusatz von 0.5 ml NaHCO_3 -Lösung 1 hr mit 20 mg *m*-Chlorperbenzoesäure. Nach DC (Ether-Petrol, 1:10, mehrfach) erhielt man 2 mg 8, identisch mit dem Naturstoff und 2 mg 10. 2 mg 8 erwärmte man in 1 ml Ac_2O 1 hr auf 70°. Nach DC (Ether-Petrol, 1:3) erhielt man 2 mg 9. Analog ergaben 2 mg 10, 2 mg 11, zähes, farbloses Öl, MS: M^+ m/e 422.267 (7%) (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_6$, 422.267); $-\text{Me}$ 407 (50); $\text{C}_{14}\text{H}_{23}^+$ 191 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-5.6} \quad \frac{578}{-5.7} \quad \frac{546}{-6.3} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-12.0} \quad (c = 3.06).$$

16-Hydroxy-13.14H-13.14-epoxycarterochaetol (8). Zähes, nicht völlig einheitliches, farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3620 (OH). 10 mg 8 überführte man wie oben in das Diacetat 9, zähes, farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1750, 1240 (OAc); MS: M^+ m/e 422.267 (5%) (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_6$, 422.267); $-\text{Me}$ 407 (34); $\text{C}_{14}\text{H}_{23}^+$ 191 (100). Der Vergleich des NMR-Spektrum mit denen von 9 und 11 zeigt, daß auch geringe Mengen 11 vorliegen (ca 10%).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-16.8} \quad \frac{578}{-17.0} \quad \frac{546}{-19.9} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-34.0} \quad (c = 1.17).$$

16-Oxo-13.14H-12.13-dehydrocarterochaetol (12). Zähes, farbloses Öl, IR cm^{-1} : 2720, 1722 (CHO); 1663, 1640 ($\text{OC}=\text{CCHO}$). MS: M^+ m/e 318.220 (7%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$, 318.220); $-\text{Me}$ 303 (15); $-\text{CO}$ 290 (69); $-\text{CHO}$ 289 (32); $\text{C}_{14}\text{H}_{23}^+$ 191 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+37.7} \quad \frac{578}{+41.0} \quad \frac{546}{+46.0} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+74.0} \quad (c = 0.3).$$

20 mg 12 in 3 ml absol. Ether versetzte man mit 20 mg LiAlH_4 . Nach 5 min zersetzte man mit verd. H_2SO_4 und erhielt nach DC (Ether-Petrol, 1:1) 10 mg 13, 4 mg 16 und 4 mg 17 ($^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 2).

10 mg 12 ließ man in 1 ml CHCl_3 1 hr bei RT stehen. Nach DC (Ether-Petrol, 1:3) erhielt man 5 mg 15 und 5 mg 12. 10 mg 13 in 2 ml Ether rührte man 1 hr mit 100 mg MnO_2 . Nach DC (Ether-Petrol, 1:1) erhielt man 8 mg 14 ($^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 2).

16-Acetoxy-14-oxo-13.14H-12.13-dehydrocarterochaetol (18). Zähes, farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1740, 1245 (OAc); 1665 (CHO); 1635 ($\text{OC}=\text{CCHO}$). MS: M^+ m/e —; $-\text{CHO}$, $-\text{OAc}$ 288.209 (100%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$, 288.209); $-\text{Me}$ 273 (14); $\text{C}_{14}\text{H}_{23}^+$ 191 (49).

Dodeca-2t,4c,11-trien-1-al (22). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3085, 995, 915 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 2725, 1690, 1635. 960 (*trans* $\text{CH}=\text{CHCHO}$). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 268. MS: M^+ m/e —; $-\text{CHO}$ 149 (5); C_6H_9^+ 81 (100); CI (Isobutan als Stoßgas): $\text{M} + 1$ 179 (100%) ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O} + 1$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): d 9.62 (1H, $J = 7.5$), dd 6.15 (2H, $J = 15.5$, 7.5); ddd (3H, $J = 15.5$, 11.5, 1); $dd(br)$ 6.28 (4H, $J = 11$, 11); dt 6.01 (5H, $J = 11$, 8); dt 2.35 (6H, $J = 8$, 7), m 1.35–1.5 (7-, 8-, 9-H), $dt(br)$ 2.07 (10H, $J = 7$, 7); ddt 5.81 (11-H, $J = 17$, 10, 7); ddt 5.01 (12t H, $J = 17$, 1.5, 1.5); $d(br)$ 4.96 ($J = 10$).

11.12-Epoxy-heptadeca-1,9t,14c-trien-8-on (23). Farbloses Öl,

IR cm^{-1} : 1690, 1640, 980 (*trans* CH=CHCO) 3085, 917 (CH=CH₂). MS: M^+ m/e -; CI (Isobutan als Stoßgas) $M + 1$ 263 (72%) ($C_{17}H_{26}O_2 + 1$); $-(CH_2)_5$ CH=CH₂ 165 (100). ¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz): *ddt* 4.99 (1t-H, $J = 17, 1.5, 1.5$), *d(br)* 4.94 (1c-H, $J = 10$); *ddt* 5.79 (2-H, $J = 17, 10, 7$), *dt* 2.05 (3, 16-H, $J = 7, 7$), *m* 1.3–1.45 (4, 5-H); *m* 1.62 (6-H), *t* 2.54 (7-H, $J = 7.5$); *d* 6.38 (9-H, $J = 16$); *dd* 6.52 (10-H, $J = 16, 6.5$); *dd* 3.25 (11-H, $J = 6.5, 2$), *dt* 2.94 (12-H, $J = 2.5$), *ddd(br)* 2.35 (13-H, $J = 14, 5, 7$), *ddd* 2.43 (13-H, $J = 14, 5, 7$), *dt(br)* 5.57 (14-H, $J = 10, 7$), *dt(br)* 5.57 (14-H, $J = 10, 7$), *t* 0.99 (17-H, $J = 7$).

4 α ,10 α -Dihydroxy-5 β -H-guai-6-en (29). Farblose Kristalle, Schmp. 144° (Ether–Petrol), IR cm^{-1} : 3600 (OH). MS: M^+ m/e 238 (0.1%); $-H_2O$ 220.183 (17) (ber. für $C_{15}H_{24}O$ 220.183); 220 $-^*Me$ 205 (14); 220 $-^*H_2O$ 202 (4); 205 $-^*H_2O$ 187 (101); 205 $-^*C_3H_7$ 162 (82); $C_9H_{11}^+$ 43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-1.1} \frac{578}{-1.7} \frac{546}{-2.0} \frac{436}{-3.3} \text{ nm} \quad (c = 0.9).$$

4 α ,10 α -Dihydroxy-5 α -H-guai-6-en (30). Farblose Kristalle, Schmp. 111.5° (Ether–Petrol), IR cm^{-1} : 3600 (OH). MS: M^+ m/e -; $-H_2O$ 220.183 (16%) (ber. für $C_{15}H_{24}O$ 220.183); $-^*Me$ 205 (17); $-H_2O$ 202 (14); 205 $-^*C_3H_7$ 162 (95); $C_9H_{11}^+$ 119 (100). $[\alpha]_D = 0$.

4 α -Hydroxy-guai-6-en (31). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3600; M^+ m/e 222.198 (10%) ($C_{15}H_{26}O$ 222.198); $C_8H_{11}^+$ 119 (100).

Precarabron (33). Nicht frei von 23 erhaltenes farbloses Öl, ¹H-NMR: *s* 2.14 (15-H), *d(br)* 5.68 (6-H, $J = 5$); *t* 0.61 ($J = 5$); *m* 2.34 (3-H). Nach Boranat-Reduktion erhielt man 32 (MeOH, 10 min), farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3620 (OH). MS: M^+ m/e 222.198 (6%) (ber. für $C_{15}H_{26}O$ 222.198); $-^*Me$ 207 (3); $-H_2O$ 204 (8); 204 $-^*C_3H_7$ 161 (52); $C_9H_{13}^+$ 121 (63); $C_9H_{11}^+$ 119 (78); $C_8H_9^+$ 107 (56); $C_8H_7^+$ 105 (86); $C_7H_9^+$ 93 (100); $C_7H_7^+$ 91 (75).

Danksagung—Herrn Dr. R. M. King danken wir für die Nachbestimmung des Pflanzenmaterials, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung.

LITERATUR

1. Stuessy, T. F. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. L., eds.). Academic Press, London.
2. Bohlmann, F. und Jakupovic, J. (1979) *Phytochemistry* (im Druck).
3. Bohlmann, F., Zdero, C., King, R. M. und Robinson, H. (1979) *Phytochemistry* 18, 621.
4. Almquist, S. O., Enzell, C. R. und Wehrli, F. W. (1975) *Acta Chem. Scand.* 29, 695.
5. Buckwalter, B. L., Burfitt, I. R., Nagel, A. A. und Wenkert, E. (1975) *Helv. Chim. Acta* 58, 1567.
6. Bohlmann, F. und Knoll, K. H. (1979) *Phytochemistry* 18, 995.
7. Holub, M., Samek, Z. und Toman, J. (1972) *Phytochemistry* 11, 2627.
8. Herz, W., Bhat, S. V. und Srinivasan, A. (1972) *J. Org. Chem.* 37, 2532.
9. Herz, W., Bhat, S. V. und Srinivasan, A. (1973) *J. Org. Chem.* 38, 4218.
10. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* 109, 2651.
11. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
12. Barton, D. H. R. und Nickon, A. (1954) *J. Chem. Soc.* 4665.
13. Bohlmann, F., Suwita, A. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* 17, 1763.
14. Bohlmann, F., Knoll, K. H., Zdero, C., Mahanta, P. K., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., Le Van, N., Abraham, W. R. und Natu, A. A. (1977) *Phytochemistry* 16, 965.