

folium L., ssp. *collina* Becker collected in summer 1976 near Budapest, Hungary, were extracted with Et₂O (1.5 l) and made alkaline with few drops of NH₄OH. Hexane (40 ml) and H₂O (400 ml) were added to the extract which was then evapd in a rotary evaporator. After filtration, the aq. filtrate was extracted with CHCl₃ (3 × 100 ml). The solvent was evapd under red. pres. and the resulting extracts were separated by column chromatography (Si gel 40, C₆H₆-EtOAc, hexane-EtOAc-CHCl₃). The fractions were analysed by TLC (Si gel G) using hexane-EtOAc-CHCl₃ (9:5:6) as solvent. Components were visualized by spraying with EP reagent [20], followed by heating for 10 min at 100° and subsequent spraying with EtOH for colour enhancement [15]. On removal of the solvent, the most EP-positive chromatographic fractions afforded crystalline achillicin (*R_f* = 0.3).

Conversion of 1 to chamazulene carboxylic acid. A few mg of 1 were boiled in 5% aq. NaOH (5 ml) for 15 min, cooled, neutralized with 2N H₂SO₄ and extracted with hexane. Evapn gave pure chamazulene carboxylic acid.

REFERENCES

1. Falk, A. J. (1973) *Diss. Abstr. Int. B* **34**, 2537.
2. Kaneko, H., Naturo, Sh. and Takahashi, Sh. (1971) *Phytochemistry* **10**, 3305.
3. Kasymov, Sh. Z. and Sidyakin, G. P. (1972) *Khim. Prir. Soedin.* 246.
4. Linde, H. H. A. and Ragal, M. S. (1967) *Helv. Chim. Acta* **50**, 1961.
5. Neshta, I. D., Rybalko, K. S., Konovalova, O. A. and Ivanenko, O. F. (1976) *Khim. Prir. Soedin.* 395.
6. Neshta, I. D. and Kaloshina, N. A. (1972) *Khim. Prir. Soedin.* 652.
7. Romo de Vivar, A. and Olmo, F. (1968) *Rev. Soc. Chim. Mex.* **12**, 212.
8. Smolenski, St. J., Bell, C. L. and Bauer, L. (1967) *Lloydia* **30**, 144.
9. Tillya'ev, P., Khamatov, Kh. Kh., Prikhamedov, I. and Talipova, M. A. (1973) *Rastit. Resur.* **9**, 58.
10. White, E. H. and Winter, R. E. K. (1963) *Tetrahedron Letters* 137.
11. Winter, R. E. K. and White, E. H. (1972) *Quimica* **68**, 827.
12. Yoshioka, H., Mabry, T. J. and Timmermann, B. N. (1973) in *Sesquiterpene Lactones*. University of Tokyo Press, Tokyo.
13. Kotilla, E. (1959) *Orvosi Szemle* **5**, 308.
14. Tyihák, E. and Vágúfalvi, D. (1967) *Planta Med.* **15**, 269.
15. Cuong, B.N., Verzar-Petri, G. and Tamas, J. (1977) *Proc. 17th Hung. Annu. Meet., Biochem. Kecskemét* 127.
16. Geissman, T. A. and Winters, T. E. (1968) *Tetrahedron Letters* 3145.
17. Vokac, K., Samek, Z., Herout, V. and Sorm, F. (1968) *Tetrahedron Letters*, 3855.
18. Vokac, K., Samek, Z., Herout, V. and Sorm, F. (1969) *Coll. Czech. Chem. Commun.* **34**, 2288.
19. Verzar-Petri, G. and Shalaby, A. S. (1977) *Acta Agron. Hung.* **26**, 337.
20. Stahl, E. (1953) *Dtsch. Apoth. Ztg.* **93**, 197.

NEUE EUDESMANOLIDE AUS *GAZANIA KREBSIANA**

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

(Eingegangen am 25 Juli 1978)

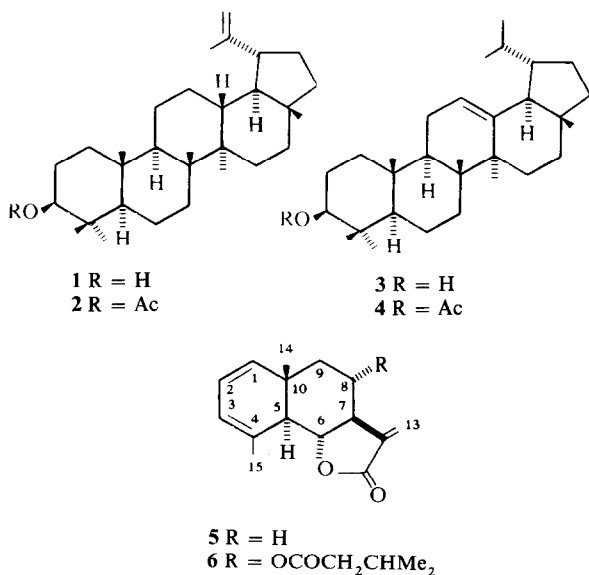
Key Word Index—*Gazania krebsiana*: Compositae; new eudesmanolides.

Die südafrikanische Gattung *Gazania*, Tribus Arctotideae, ist chemisch noch wenig untersucht. Bisher sind lediglich Spuren von Acetylenverbindungen [1] und einige Carotinoide [2] isoliert worden. Wir haben jetzt *G. krebsiana* Less. näher untersucht. Die Wurzeln enthalten die Triperpene 1-4 sowie in sehr kleiner Menge zwei Sesquiterpenlactone. Die etwas weniger polare Verbindung mit der Summenformel C₁₅H₁₈O₂ zeigt im ¹H-NMR-Spektrum sehr charakteristische Signale, die nur mit der Konstitution 5 vereinbar sind (s. Tabelle 1), während es sich bei der polareren Substanz um das entsprechende 8α-Isovaleryl-oxy-Derivat 6 handeln muß. Doppelresonanz-Experimente zeigen klar, daß bei 5 das nicht gut aufgelöste Signal bei 5.72 dem 3-H zugeordnet werden muß. Bei Einstrahlung auf das 4-Methylsignal bei 2.00 erhält man ein klares dreifaches

Dublett (*J* = 5.5, 3, 0.7 Hz). Das betreffende Proton koppelt also vicinal mit den 2-H (*J* = 5.5), sowie allyisch mit 5-H (*J* = 3) und 1-H (*J* = 0.7). Derartige Kopplungsmuster sind charakteristisch für entsprechende Cyclohexadiene. Weiterhin kann man zeigen, daß das Signal für 6β-H (*dd* 4.03) mit dem verbreiterten Dublett bei 2.68 und dem *dddd* bei 2.54 koppelt. Letzteres ist nur dem 7α-H zuzuordnen. Entsprechend beobachtet man bei Einstrahlung auf 2.54 eine Entkopplung der Signale für 13-H und eine Veränderung der Multipletts bei 2.03 und 1.62, die zweifellos den Protonen an C-8 zuzuordnen sind. Beim Spektrum von 6 beobachtet man ein *ddd* 5.23 (*J* = 10, 10, 4), sowie eine geringfügige Tieffeldverschiebung der Signale für 5-, 6-, 7- und 13-H. Dieses ist charakteristisch für Lactone mit einem Esterrest in 8α-Stellung [3]. Alle übrigen Signale entsprechen weitgehend denen von 5 (s. Tabelle 1). 5 ist ein 1,2-Dehydro-α-cyclocostunolid, das wir Gazaniolid nennen möchten.

Derartige Verbindungen sind bisher noch nicht als Naturstoff isoliert worden. Evt. Vorstufen von 5 sind jedoch Santamarin [4] bzw. Douglasin [5]. Bemerkens-

* 177. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 176. Mitt. Bohlmann, F. und Mahanta, P. K. (1979) *Phytochemistry* **18**, 348.



wert ist, daß Sesquiterpene dieses Typs bisher nur aus Vertretern der Tribus Anthemideae sowie aus Ambrosia-Arten isoliert wurden [6]. α -Cyclocostunolid kommt allerdings auch in *Saussurea lappa* vor [7]. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob diese Lactone

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von 5 und 6 (CDCl₃, 270 MHz, TMS als innerer Standard)

	5	6*
1-H	<i>d</i> (<i>br</i>) 5.55	<i>d</i> (<i>br</i>) 5.55
2-H	<i>dd</i> 5.82	<i>dd</i> 5.84
3-H	<i>dddq</i> 5.72	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.75
5 α -H	<i>d</i> (<i>br</i>) 2.68	<i>d</i> (<i>br</i>) 2.71
6 β -H	<i>dd</i> 4.03	<i>dd</i> 4.20
7 α -H	<i>dddd</i> 2.54	<i>dddd</i> 2.84
8 α -H	<i>m</i> 2.03	—
8 β -H	<i>m</i> 1.62	<i>ddd</i> 5.23
13-H	<i>d</i> 6.09	<i>d</i> 6.15
13'-H	<i>d</i> 5.40	<i>d</i> 5.54
14-H	<i>s</i> 0.92	<i>s</i> 0.99
15-H	<i>s</i> (<i>br</i>) 2.00	<i>s</i> (<i>br</i>) 2.00

* OCOCH₂CHMe₂, *d* 2.25 (2H, *J* = 7), *m* 2.13 (1H), *d* 1.00 (6H, *J* = 7) *J*(Hz): 1,2 = 9; 1,3 = 0.7; 2,3 = 5.5; 3,5 α = 3; 3,15 ~ 1; 5 α ,6 β = 11; 6 β ,7 α = 10; 7 α ,8 α = 3; 7 α , 8 β = 10; 7 α ,13 = 3.3; 7 α ,13' = 2.8.

chemotaxonomisch von Bedeutung sind. Bisher sind chemisch keine Ähnlichkeiten zwischen der Gattung *Gazania* und den übrigen Gattungen der Subtribus Gorteriae erkennbar. Auch die Chromosomenzahl (*n* = 5 und 10) entspricht nicht der von *Berkheya*-Arten (2*n* = 14 und 16) [1].

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl₄; ¹H-NMR: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV. Direkteinlaß. Die luftgetrockneten zerkleinerten Pflanzenteile, die im März 1977 in Natal bei St. Michaels-on-Sea gesammelt wurden (Herbar Nr. 77/245), extrahierte man mit Ether/Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Et₂O/Petrol-Gemische. Die Triterpene identifizierte man durch Vergleich mit authentischem Material. 70 g Wurzeln ergaben 3 mg 2, 3 mg 4, 10 mg 1, 10 mg 3, 2.5 mg 5 (Et₂O/Petrol 1:3) und 1.5 mg 6 (Et₂O/Petrol 1:3), während 70 g oberirdische Teile je 5 mg 2 und 4 sowie je 20 mg 1 und 3 lieferten.

Gazaniolid (5). Farbloses Öl, IR: Methylenlacton 1780; C=C 3040, 1650, 1595 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 230.191 (37%) (ber. für C₁₅H₁₈O₂ 230.131); -Me 215 (28); C₈H₉⁺ 105 (100).

8 α -Isovaleryloxy-gazaniolid (6). Farbloses nicht völlig frei von 5 erhaltenes Öl, IR: Methylenlacton 1780; CO₂R 1740; C=C 3040, 1650, 1595 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 330.183 (3%) (ber. für C₂₀H₂₆O₄ 330.183); -C₄H₉CO₂H 228(52); 228 -Me 213(100); C₄H₉CO⁺ 85(47); 85 -CO 57(93).

Anerkennung—Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal, danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
2. Zechmeister, L. und Schroeder, W. A. (1943) *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1535; Arpin, N. und Liaaen-Jensen, S. (1969) *Phytochemistry* **8**, 185.
3. Irwin, M. A. und Geissman, T. A. (1971) *Phytochemistry* **10**, 637 (Rothin-A-acetat).
4. Romo de Vivar, A. und Jiminez, H. (1965) *Tetrahedron* **21**, 1741.
5. Matsueda, S. und Geissman, T. A. (1967) *Tetrahedron Letters* 2159.
6. Yoshioka, H., Mabry, T. J. und Timmermann, B. N. (1973) *Sesquiterpene Lactones*. University of Tokyo Press.
7. Govindan, S. V. und Bhattacharyya, S. C. (1977) *Indian J. Chem. (Sect. B)* 956.
8. Norlin, T. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. L., eds.), Academic Press, London.