

several pure compounds and several mixtures which were subsequently separated by HPLC on μ -porasil.

Pachydictyol A [1, 2.4% extract, $[\alpha]_D^{20} + 103^\circ$ (c 1.22, hexanes)] was eluted with C_6H_6 as a mobile oil which showed spectral features identical with those from an authentic sample [7].

Dictyol E [2, 3.0% extract, $[\alpha]_D^{20} + 27^\circ$ (c 1.35, $CHCl_3$)] was eluted with 10% Et_2O in C_6H_6 as a viscous oil which showed spectral properties identical to those reported [8].

10-Acetoxy-18-hydroxy-2,7-dolabelladiene [3, 1.3% extract, $[\alpha]_D^{20} - 98.6^\circ$ (c 0.78, $CHCl_3$)] was eluted, as a mixture, with 10% Et_2O in C_6H_6 . HPLC separation (μ -porasil, 30% Et_2O in hexanes) afforded 3 as a viscous oil which failed to crystallize (lit. [5] mp 78°). The spectral properties of 3 were identical to those obtained from an authentic sample [5].

10,18-Dihydroxy-2,7-dolabelladiene [4, 1.5% extract, $[\alpha]_D^{20} - 73.1^\circ$ (c 1.02, $CHCl_3$)] was eluted, as a mixture, with 20% Et_2O in C_6H_6 . Subsequent HPLC isolation (μ -porasil, 30% Et_2O in hexanes) yielded the diol which crystallized from Et_2O , mp 152° (lit. [6] $152-3^\circ$). Diol 4 showed spectral properties identical to those obtained from an authentic sample [6].

18-Hydroxy-2,7-dolabelladiene [5, 1.4% extract, $[\alpha]_D^{20} - 73.1^\circ$ (c 1.0, $CHCl_3$)] was eluted as a pure compound (an oil) upon elution with 5% Et_2O in C_6H_6 . The alcohol showed spectral characteristics identical to those obtained from an authentic [6].

Acknowledgements—We wish to thank Dr. Chris Ireland for providing samples of the dolabelladienes (3–5). This investigation was sponsored by NOAA, office of Sea Grant, Department of Commerce, under Grant #04-7-158-44121, R/MP-17. The U.S. Government is authorized to produce and distribute reprints for governmental purposes, notwithstanding any copyright notation that may appear hereon.

REFERENCES

1. Kittredge, J. S., Takahashi, F. T., Lindsey, J. and Lasker, R. (1974) *Fish. Bull.* **72**, 1.
2. Stallard, M. O. and Faulkner, D. J. (1974) *Comp. Biochem. Physiol.* **49B**, 25.
3. Minale, L. and Riccio, R. (1976) *Tetrahedron Letters* 2711.
4. Mynderse, J. S., Moore, R. E., Kashiwagi, M. and Norton, T. R. (1977) *Science* **196**, 538.
5. Ireland, C., Faulkner, D. J., Finer, J. and Clardy, J. (1976) *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4664.
6. Ireland, C. and Faulkner, D. J. (1977) *J. Org. Chem.* **42**, 3157.
7. Hirschfeld, D. R., Fenical, W., Lin, G. H. Y., Wing, R. M., Radlick, P. and Sims, J. J. (1973) *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4049.
8. Danise, B., Minale, L., Riccio, R., Amico, V., Oriente, G., Piattelli, M., Tringali, C., Fattorusso, E., Magno, S. and Mayol, L. (1977) *Experientia* **33**, 413.

ÜBER DIMERE TERPENKETONE AUS *TAGETES GRACILIS**

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 17 Juli 1978)

Key Word Index—*Tagetes* spp.; *Dyssodia decipiens*; *Hymenatherum tenuifolium*; *Thymophylla tenuiloba*; *Porophyllum lanceolatum*; *P. ruderales*; Compositae; Tageteae; new dimeric terpene ketones.

Über die Chemie der Tribus Tageteae, ehemals Subtribus in der Tribus Helenieae, ist noch nicht sehr viel bekannt [1]. Wir haben daher einige weitere Vertreter auf ihre Inhaltsstoffe untersucht.

Tagetes terniflora HBK enthält, wie alle bisher untersuchten *Tagetes*-Arten [2] 1, 4, 6 und 7 sowie die Terpenketone 12 und 14.

Auch *T. zypaquirensis* H. et B. enthält 4, 12 und 14. Eine erneute Untersuchung der oberirdischen Teile von *T. patula* L. liefert 1, 4, 6, 7 und 9–19.

Die Wurzeln von *T. gracilis* DC. enthalten ebenfalls 1, 4, 6 und 7, während die oberirdischen Teile neben 1, 2, 4 und 7 Germacren D (20) sowie die Ketone 12 und 14 enthalten. Daneben isoliert man zwei Diketone, bei denen es sich aufgrund der spektroskopischen Daten um die Verbindungen 21 und 22 handelt (s. Tabelle 1).

Tabelle 1. 1H -NMR-Daten von 21 und 22

	21	22
1-H	d 1.88	d 1.85
3-H	qq 6.01	qq 6.03
5-H	dq 5.90	dq 5.91
7-H	dd(br) 2.45	dd(br) 2.44
8-H	m 2.0	m 2.0
9-H	m 2.2	m 2.2
10-H	d(br) 5.67	d(br) 5.66
12-H	d(br) 3.33	d(br) 3.32
14-H	qq 6.05	d 2.24
15-H	—	m 2.1
16-H	d 1.83	} d 0.89
17-H	d 2.01	
18-H	s(br) 1.63	s(br) 1.62
19-H	d 2.23	d 2.21
20-H	d 2.14	d 2.04

$J(Hz)$: 1,3 = 3,20 = 5,19 = 14,16 = 14,17 = 1; 7,12 = 6; 7,8 = 12; 7,8 = 1.5; 9,10 = 3.5.

*173. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 172. Mitt. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1979) *Phytochemistry* **18**, 334.

Die beobachtete Kopplung $J_{7,12}$ spricht für eine *cis*-Stellung der Substituenten in beiden Verbindungen. Das bedeutet jedoch, daß z. B. **21** nicht durch eine Dien-Synthese aus zwei Molekülen *trans*-Ocimenon entstanden sein kann, da dann das Diketon mit zwei äquatorialen Resten gebildet werden müßte. Andererseits ist eine Bildung von **21** aus *cis*- und *trans*-Ocimenon unter den Bedingungen der Isolierung kaum vorstellbar, da das *cis*-Isomere als Dien-Komponente reagieren müßte. Daher darf man annehmen, daß **21** und **22** echte Naturstoffe sind, obwohl die optische Rotation von **21** relativ klein ist. Derartige formale Dien-Addukte sind jedoch bisher als Naturstoffe kaum beobachtet worden. Unseres Wissens ist die aus *Steirodiscus tagetes* isolierte Acetylenverbindung der einzige weitere Typ [3]. Wir möchten **21** Bis-*trans*-ocimenon nennen.

Die Wurzeln von *Dyssodia decipiens* (Barth.) M. C. Johnston enthalten wie die bisher untersuchten Arten [4] **3**, **4** und **7**, während die oberirdischen Teile **1**–**5**, **7** und **14** liefern.

Auch *Hymenatherum tenuifolium* und *Thymophylla tenuiloba* Smoll enthalten **1**, **4**, **6** und **7**.

Die Wurzeln von *Porophyllum lanceolatum* DC. enthalten ebenfalls **1**, **4**, **6** und **7**, während die von *P. ruderales* (Jacq.) Cass. neben **1** und **4** das Diacetat **8** sowie das Thymolderivat **19** ergeben.

Überblickt man die jetzt vorliegenden Ergebnisse über die Inhaltsstoffe der Tribus Tagetaceae, so erkennt man, daß diese Tribus chemisch sehr einheitlich ist. Charakteristisch sind offenbar die Thiophenverbindungen vom Typ **1**, **4** und **6** bzw. **7**, sowie das Vorkommen von Monoterpenen, insbesondere von Ketonen vom Typ **11**–**14**. Auffällig ist das fast völlige Fehlen von Sesquiterpenen jeder Art. Lediglich einmal ist eine Spur Germacren D bzw. bei einer anderen Art Eudesmol und Aromadendren beobachtet worden [1]. Zur abschließenden Beurteilung dieser Situation wäre jedoch eine genauere Kenntnis der

Inhaltsstoffe der bisher kaum untersuchten übrigen Gattungen wünschenswert.

Die bisherigen Ergebnisse stehen im Einklang mit der anatomischen Situation [8]. Die primitivste Gruppe soll *Dyssodia* subgenus *Dyssodia* sein. Hier ist die größte Komplexität der Inhaltsstoffe zu beobachten, während bei den stärker abgeleiteten Arten eine deutliche Reduktion der Variationsbreite feststellbar ist.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation. Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . Die luftgetrockneten, zerkleinerten Pflanzenteile 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 Ether/Petrol-Gemische. Bereits bekannte Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen von authentischem Material. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Bis-trans-ocimenon (**21**). Farbloses Öl, IR: $\text{C}=\text{CCO}$ 1680; $\text{C}=\text{CCOC}=\text{C}$ 1623; $-\text{CH}=\text{C}$ 885 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 300.209 (5%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$ 300.209); $-\text{Me}$ 285 (2.5); $-\text{COCH}=\text{CMe}_2$ 217 (100); $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCO}^+$ 83 (85).

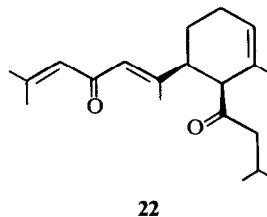
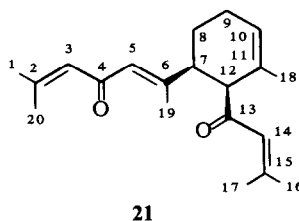
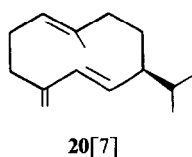
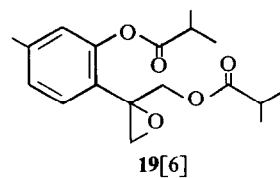
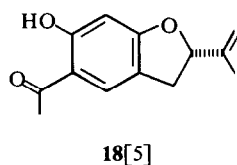
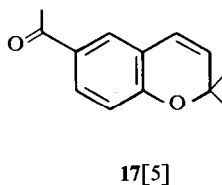
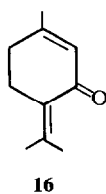
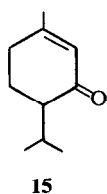
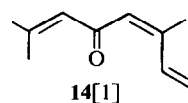
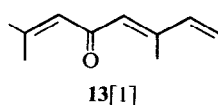
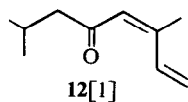
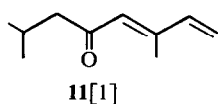
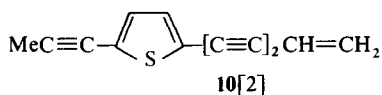
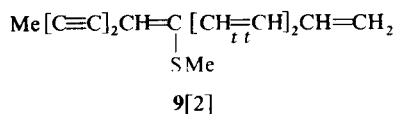
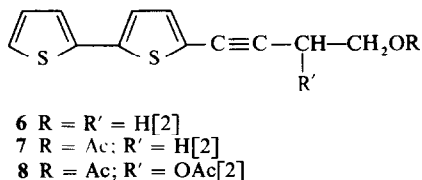
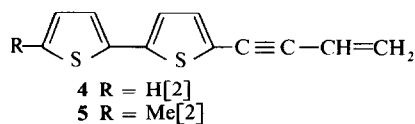
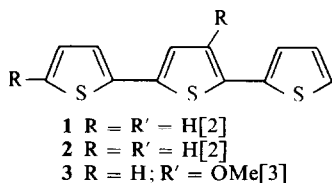
$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+2.56} \frac{578}{+2.64} \frac{546 \text{ nm}}{+3.02} (c = 2.4, \text{CHCl}_3)$$

14,15-H-Bis-trans-ocimenon (**22**). Farbloses Öl, IR: CO 1690; $\text{C}=\text{CCOC}=\text{C}$ 1620 cm^{-1} . MS: 302.225 (2%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ 302.225); $-\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCO}^+$ 219 (14); $-\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{CO}^+$ 217 (14); $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCO}^+$ 83 (100).

Anerkennung—Herrn Dr. R. M. King, Smithsonian Institution, Washington, danken wir für das Pflanzenmaterial, das in Bolivien und Ecuador gesammelt wurde, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Tabelle 2. Untersuchte Arten und ihre Inhaltsstoffe

Art	g	Wurzel	g	Blatt
<i>Tagetes gracilis</i> DC. (Herbar Nr. RMK 7443)	40	3 mg 1 , 5 mg 4 , 1 mg 6 , 1 mg 7	135	5 mg 1 , 1 mg 2 , 3 mg 4 , 2 mg 7 , 5 mg 12 , 10 mg 14 , 25 mg 21 (Et_2O /Petrol 1:3), 5 mg 22 (Et_2O /Petrol 1:3)
<i>T. terniflora</i> HBK (Herbar Nr. RMK 7463)	20	5 mg 4 , 2 mg 6 , 3 mg 7	40	3 mg 4 , 100 mg 12
<i>T. zapaquirensis</i> H. et B. (Herbar Nr. RMK 6969)	—	—	25	1 mg 4 , 1 mg 12 , 1 mg 14
<i>T. patula</i> L. (angezogen aus Samen Bot. Garten Berlin-Dahlem)	—	—	6500	40 mg 1 , 20 mg 4 , 100 mg 6 , 50 mg 7 , 2 mg 9 , 40 mg 10 , 200 mg 11 , 100 mg 12 , 100 mg 13 , 100 mg 14 , 20 mg 15 , 20 mg 16 , 50 mg 17 , 200 mg 18
<i>Dyssodia decipiens</i> (Bartl.) M. C. Johnston (Herbar Nr. RMK 7166)	15	10 mg 4 , 1 mg 3 , 2 mg 7	150	2 mg 1 , 2 mg 2 , 10 mg 3 , 3 mg 4 , 3 mg 5 , 7 mg 7 , 15 mg 14
<i>Hymenatherum tenuifolium</i> (Herbar Nr. 74/75)	20	5 mg 4 , 1 mg 7	500	10 mg 4 , 4 mg 6 , 5 mg 7
<i>Thymophylla tenuiloba</i> Smoll. (Herbar Nr. 47/75)	5	1 mg 1 , 4 mg 4	100	10 mg 4 , 3 mg 6 , 2 mg 7
<i>Porophyllum lanceolatum</i> DC. (Herbar Nr. 7669)	50	12 mg 1 , 4 mg 4 , 4 mg 6 , 3 mg 7	80	—
<i>P. ruderales</i> (Jacq.) Cass. (Herbar Nr. 6927)	20	2 mg 1 , 2 mg 4 , 1 mg 8 , 1 mg 19	15	—



LITERATUR

- Rodriguez, E. und Mabry, T. J. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae*. Academic Press, London.
- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 901.
- Bohlmann, F., Weber, D. und Zdero, C. (1973) *Chem. Ber.* **106**, 2745.
- Bohlmann, F. und Grenz, M. (1970) *Chem. Ber.* **103**, 90.
- Bohlmann, F., Niedballa, U. und Schulz, J. (1969) *Chem. Ber.* **102**, 864.
- Yoshihara, K., Ohta, Y., Sakai, T. und Hirose, Y. (1969) *Tetrahedron Letters* 2263.
- Strother, J. L. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae*, Vol. II, p. 769. Academic Press, London.