

attached to the OH group is also tertiary, because its PMR-spectrum shows no signal in the region between 3 to 5 ppm. The side chain is a dodecanyl group attached to C-5, indicated by the signals at 0.92 ppm (3 H, *t*) and 1.30 ppm (22 H), *m/e* 111 ($M^+ - 169$) and 112 ($M^+ - 169 + 1$). Thus **1** is identified as 5-dodecanyl-4-hydroxy-4-methyl-4-cyclopentenone. This conclusion is confirmed by the following spin-decoupling. On irradiation at 2.78 ppm (C-5), the two signals (*dd*) at 6.17 (C-2) and 7.04 (C-3) collapse into two clear doublets; on irradiation at 6.17 ppm the *dd* at 7.04 ppm collapses into a doublet ($J = 1.5$ Hz), and on irradiation at 7.04 ppm the signal at 6.17 ppm collapses into a doublet ($J = 1.5$ Hz). These decouplings indicate that both couplings between C-5 and C-3 and between C-5 and C-2 are long range ones.

In order to dehydrate **2**, 0.1 ml of SOCl_2 was added to a soln of **2** (30 mg) in 2 ml of Py and the mixture poured into 1 N H_2SO_4 . The product was extracted with hexane, washed with H_2O , dried and concentrated *in vacuo* to give a pale yellow liquid **3**. PMR: δ 0.92 (3 H, *t*, $J = 7$ Hz), 1.3 (22 H), 1.53 (3 H, *s*) 1.6 ~ 2.1 (5 H, *m*); MS: *m/e* 300

(M^+), 302 ($M^+ + 2$), 265 ($M^+ - \text{Cl}$), and 264 ($M^+ - \text{HCl}$). This product is found to be 4-chloro-5-dodecanyl-4-methylcyclopentanone from its IR PMR, and MS spectra, and affords two spots on TLC which correspond to the *cis*- and *trans*-isomers.

The formation of **3** is considered to be the result of dehydration of **2** to **4** followed by nucleophilic addition of HCl, because the direct substitution of OH group by Cl is considered to be impossible. We could not detect any isomer of **4**, i.e. 2-dodecanyl-4-methyl-3-cyclopentenone, or 2-dodecanyl-3-methylenecyclopentanone, which may be resistant to HCl under these circumstances. From these considerations we supposed that the C_{12} side chain and the methyl group are *trans* in **2** and also in **1**.

REFERENCES

1. Takaoka, D., Imooka, M. and Hiroi, M. (1977) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 2821.
2. Hirota, N. (1956) *Mem. Ehime Univ.* **2**, 105.

THYMOL-DERIVATE AUS *NEUROLAENA*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN†, ARVID A. NATU† und KATHLEEN KERR‡

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

‡Department of Botany, University of Texas at Austin, TX 78712, U.S.A.

(Eingegangen am 6 September 1978)

Key Word Index—*Neurolaena oaxacana*; *N. venturana*; *N. lobata*; *Bebbia juncea* var. *aspera*; *Schistocarpha longiligula*; *S. oppositifolia*; Compositae; thymol derivatives.

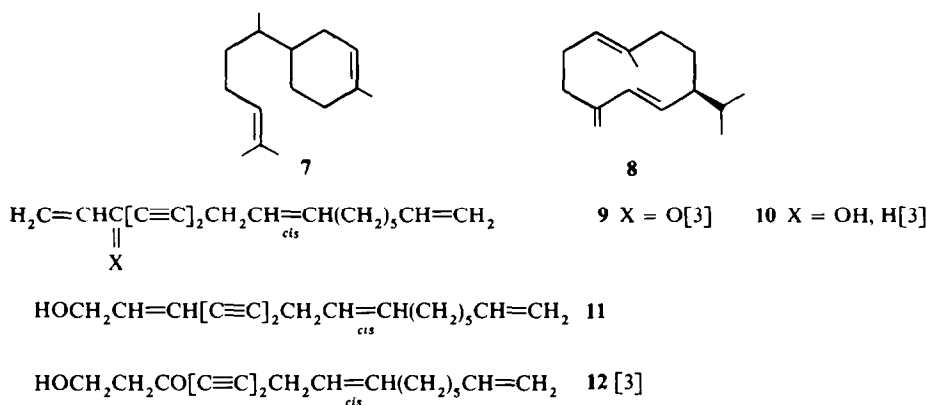
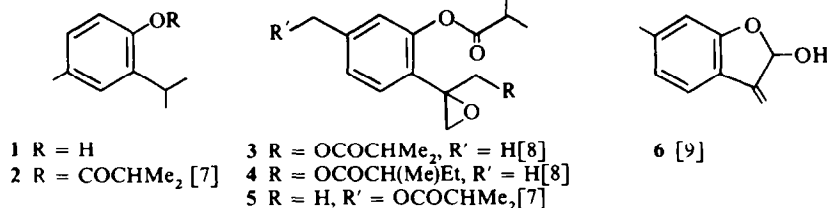
Die Eingruppierung der Gattung *Neurolaena* ist botanisch umstritten [1]. Gewisse Merkmale deuten auf eine Beziehung zu *Arnica* hin, während nach F. Stuessy eine Einordnung in die Tribus Heliantheae vorgeschlagen wird [1], in eine Subtribus mit *Bebbia*, *Zaluzania* und *Schistocarpha*. Wir haben jetzt die Wurzeln von drei *Neurolaena*-Arten untersucht, um zu prüfen, ob die Inhaltsstoffe Anhaltspunkte über verwandtschaftliche Beziehungen geben.

Neurolaena oaxacana liefert die Thymol-Derivate **1–4**, von denen **1** bisher nicht bekannt war. Die Konstitution

folgt eindeutig aus den spektroskopischen Daten. *N. lobata* enthält die Thymol-Derivate **2–6** sowie die Kohlenwasserstoffe **7–8**, während aus den Wurzeln von *N. venturana* nur **2** und **3** isoliert wurden.

Bebbia juncea var. *aspera* Wurzeln liefern **9–11**, die von *Schistocarpha longiligula* wie *Sch. bicolor* [2] **9**, **10** und **12** und die von *Sch. oppositifolia* **9**. Die Inhaltsstoffe der untersuchten *Neurolaena*-Arten zeigen also keine Anhaltspunkte, daß eine gemeinsame Eingruppierung mit *Bebbia* und *Schistocarpha* gerechtfertigt ist. Verbindungen vom Typ **9–12** sind bei Vertretern der Tribus Heliantheae häufiger [3], jedoch nicht bei *Zaluzania*-Arten beobachtet worden. Hier findet man neben Sesquiterpenlactonen [4] vor allem Kauren-Derivate [5]. Thymol-Derivate, wie sie aus den *Neurolaena*-Arten

*185. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 184. Mitt. Bohlmann, F. und Dutta, L. N. (1979) *Phytochemistry* **18** (im Druck).



isoliert werden, sind zwar nicht sehr charakteristisch, werden jedoch in *Arnica*-Arten gefunden [5]. Zweifellos ist die Situation noch keineswegs klar, da auch die Eingruppierung der Gattung *Arnica* unsicher ist.

(J = 8, 1.5); 7-H δ 2.28; 8-H $q\delta$ 3.13 (J = 7, 7); 9-, 10-H δ 1.25 (J = 7); OH $\delta(br)$ 4.55.

Anerkennung—Herrn Dr R. M. King, Smithsonian Institution, Washington, danken wir für Pflanzenmaterial.

EXPERIMENTELLES

Die lufttrocknen zerkleinerten Wurzeln extrahierte man mit Ether-Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether/Petrol-Gemische.

75 g Wurzeln von *Neurolaena oaxacana* (Herbar Nr. 109-77 K) ergaben 14 mg 2, 5 mg 1, 10 mg 3 und 2 mg 4, während 100 g Wurzeln von *Neurolaena venturana* Turner (Herbar Nr. 113-77 K) 2 mg 2 und 1 mg 3 lieferten. 50 m Wurzeln von *Neurolaena lobata* (L.) R. Br. (Herbar. Nr. 100-77 K) ergaben 13 mg 7, 8 mg 8, 170 mg 2, 2 mg 6, 30 mg 3, 3 mg 4 und 8 mg 5. 100 g Wurzeln von *Bebbia juncea* Greene var. *aspera* (Herbar Nr. M. D. Wh. 235) ergaben 5 mg 9, 40 mg 10 und 1 mg 11. 160 g Wurzeln von *Schistocarpha longiligula* Rydb. (Herbar Nr. RMK 7326) lieferten 6 mg 9, 12 mg 10 und 9 mg 12. 60 g Wurzeln von *Schistocarpha oppositifolia* (Kuntze) Rydb. (Herbar Nr. RMK 6932) lieferten 2 mg 9 und 30 mg oberirdische Teile 6 mg 9. Bekannte Verbindungen wurden durch Vergleich der IR- und ¹H-NMR-Spektren mit denen von authentischen Verbindungen identifiziert.

Isothymol (1). Farbloses Öl, IR: OH 3607; Ph 1610, 1505 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 150 104 (36%) (ber. für C₁₀H₁₄O 150.104); -Me 135 (100). ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS als innerer Standard) 2-H δ 7.00 (J = 1.5); 5-H δ 6.65 (J = 8); 6-H δ 6.87

LITERATUR

- Skvarla, J., Turner, B., Patel, V. und Spencer Tomb, A. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. und Turner, B. L., eds) p. 141. Academic Press, London; Nordenstam, B. *ibid.*, 823; Stuessy, T. *ibid.*, 621.
- Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1309.
- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
- Romo, J., Romo de Vivar, A., Ortega, A., Diaz, E. und Carino, M. (1973) *Rev. Latinoam. Quim.* **4**, 118 (dort weitere Literatur).
- Bohlmann, F., unveröffentlicht.
- Schulte, K., Rüders, G. und Reithmayr (1969) *Lloydia*, 360; Rinn, W. (1970) *Planta Med.* **147**; Bohlmann, F. und Zdero, C. (1972) *Tetrahedron Letters*, 2827.
- Bohlmann, F., Mahanta, P., Suwita, A., Suwita, Ant., Natu, A., Zdero, C., Dorner, W., Ehlers, D. und Grenz, M. (1977) *Phytochemistry* **16**, 1973.
- Bohlmann, F., Niedballa, V. und Schulz, J. (1969) *Chem. Ber.* **102**, 864.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1971) *Chem. Ber.* **104**, 958.