

NEUE LABDAN-DERIVATE AUS *CARTEROTHAMNUS ANOMALOAETA*†

FERDINAND BOHLMANN*, CHRISTA ZDERO*, ROBERT M. KING† und HAROLD ROBINSON†

* Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany;
† Smithsonian Institution, Washington, D.C., U.S.A.

(Eingegangen am 17 August 1978)

Key Word Index—*Carterothamnus anomaloachaeta*; *Hofmeisteria fasciculata*; Eupatorieae; Compositae; new labdane derivatives.

Abstract—The investigation of a *Carterothamnus* species afforded in addition to known euparine derivatives four new diterpenes, all being labdane derivatives. The structures are elucidated by ¹H-NMR-studies and by some chemical transformations. The chemotaxonomic situation is briefly discussed. The constituents of the *Carterothamnus* species show a distinct differentiation to those of the neighbouring groups; however, in addition they also indicate some relationships.

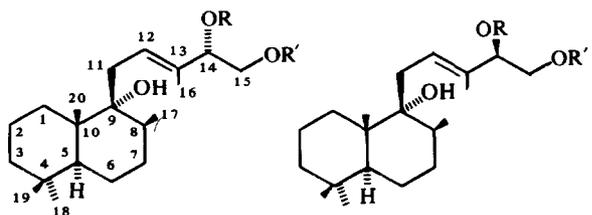
EINLEITUNG

Im Rahmen unserer Untersuchungen von Vertretern der Tribus Eupatorieae [1, 2] haben wir jetzt eine *Hofmeisteria*-Art und *Carterothamnus anomaloachaeta* untersucht. *Hofmeisteria* Welp. ist eine Gattung mit 8 Arten, die vor allem am Golf von Californien in Mexiko vorkommen. Die Vertreter dieser Gattung haben langgestielte, einzelne Blütenköpfe mit ca 300 Blüten, die keine Spreublätter besitzen. *Carterothamnus* R. M. King besteht nur aus einer endemischen Art, die im Gebiet der Sierra de la Gigante in Mexiko heimisch ist. Sie ebenfalls einzelne Blütenköpfe mit ca 300 Blüten, die jedoch eng von Spreublättern umgeben sind. Die Gattung wird zusammen mit *Oaxacania* in die Subtribus Oaxacaniiae eingeordnet. Einige *Hofmeisteria*-Arten sehen oberflächlich betrachtet sehr ähnlich wie *Carterothamnus* aus. Da die hier untersuchten Arten zusammen wachsen, konnten sie nur durch sehr sorgfältiges Sortieren getrennt werden, was, wie das Ergebnis der chemischen Untersuchung zeigt, gelungen ist. Während beide Arten Euparin-Derivate enthalten, isoliert man nur aus der *Carterothamnus*-Art zusätzlich neue Labdan-Derivate.

ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

Die oberirdischen Teile von *Carterothamnus anomaloachaeta* R. M. King enthalten die bekannten Dihydroeuparin-Derivate 14–17 sowie zwei Typen von Labdan-Derivaten, den Alkohol 10 und die Säure 12 bzw. die epimeren Triole 1 und 5. Die Konstitutionen folgen aus den spektroskopischen Daten und denen einiger Umwandlungsprodukte. Die Isolierung von 1 und 5 gelang nur über die Acetate und die von 12 über den Methylester.

1 und 5 liefern mit Acetanhydrid bei 70° im wesentlichen die Monoacetate 2 und 6 und erst in siedendem Acetanhydrid die Diacetate 3 und 7. In beiden Fällen konnten die Epimerenpaare nicht getrennt werden. Erst nach Verseifung zu den Naturstoffen 1 und 5 und deren Überführung in die Acetonide 4 und 8 konnten letztere durch mehrfache Dünnschichtchromatographie weitgehend getrennt werden. Die Triole ließen sich weiterhin mit Perjodat spalten. Dabei erhält man nur den Aldehyd 9. Damit ist geklärt, daß sich das Epimerie-Zentrum an C-14 befindet. Erste Anhaltspunkte über die Art der vorliegenden Diterpentypen geben die ¹H-NMR-Spektren des Alkohols 10 bzw. die des daraus erhaltenen Acetates sowie die des Methylesters 13 (s. Tabelle 2). Das Vorhandensein von fünf Methylsingulets, von denen eines ein Signal einer olefinischen Methylgruppe sein muß, erfordert das Vorliegen eines Labdan-Gerüsts, was durch Vergleich mit Spektren ähnlicher Verbindungen gestützt wird. Die Stellung des Etherringes ergibt sich aus folgenden Befunden. Die gegenüber Labdan-Derivaten ohne O-Funktion an C-8 tiefere Lage des betreffenden Methylsignals läßt auf eine O-Substitution schließen, zumal sonst keine Erklärung für das Vorhandensein eines Singulets gegeben wäre. Die O-



- 1 R = R' = H
2 R = H; R' = Ac
3 R = R' = Ac
4 R = R' = CMe₂

- 5 R = R' = H
6 R = H; R' = Ac
7 R = R' = Ac
8 R = R' = CMe₂

† 178. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate" 177. Mitt.; Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* 18, 332.

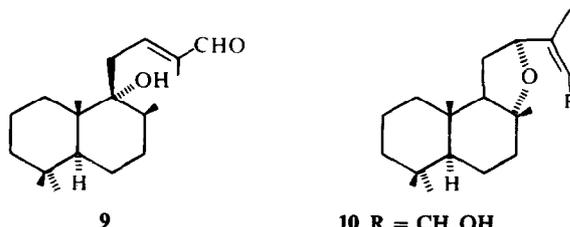
Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von 1–9 (270 MHz, TMS als innerer Standard)

| H | 1/5 CDCl ₃ | 2/6 CDCl ₃ | 3/7 CDCl ₃ | 3/7 C ₆ D ₆ | 3 C ₆ D ₆ ⁺ Eu(fod) ₃ | 7 C ₆ D ₆ ⁺ Eu(fod) ₃ | 4 CDCl ₃ | 4 + Eu(fod) ₃ | 8 CDCl ₃ | 8 + Eu(fod) ₃ | 9 CDCl ₃ | 9 C ₆ D ₆ | 9 C ₆ D ₆ ⁺ Eu(fod) ₃ |
|-------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------------------|---|---|------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------------------|---|
| 7α-H | m 1.92 | | m 1.95 | dddd 2.08 | | | m 1.95 | | m 1.95 | | | ddd 1.83 | ddd 1.98 |
| 8α-H | dq 1.80 | | m 1.7 | m 1.5 | dq 2.56 | m 2.40 | dq 1.79 | | dq 1.77 | | | m 1.5 | dq 2.07 |
| 11-H | m 2.37 | m 2.37 | m 2.36 | m 2.29 | d 3.08 | d 2.29 | dd 2.32 | dd 2.72 | m 2.37 | dd 2.88 | dd 2.51 | dd 2.19 | dd 3.19 |
| 11'-H | m 2.37 | m 2.37 | m 2.36 | m 2.29 | | | dd 2.45 | dd 2.83 | m 2.37 | dd 2.98 | dd 2.78 | dd 2.41 | dd 3.29 |
| 12-H | t(br) 5.64 | t(br) 5.67 | t(br) 5.67 | t(br) 5.74 | t(br) 7.77 | t(br) 6.85 | t(br) 5.67 | t(br) 6.25 | t(br) 5.65 | t(br) 6.48 | t(br) 6.77 | tdq 6.39 | t(br) 7.67 |
| 14-H | m 4.16 | m 4.29 | m 4.83 | dd 5.47 | dd 8.12 | dd 8.00 | t 4.53 | t 4.53 | t 4.86 | t 4.76 | s 9.45 | s 9.40 | s 12.9 |
| 15-H | m 3.61 | m 4.14 | m 4.19 | m 4.18 | dd 6.51 | dd 6.47 | dd 4.05 | dd 4.54 | dd 4.04 | t 4.40 | — | — | — |
| 15'-H | m 3.61 | m 4.14 | m 4.19 | m 4.18 | dd 6.23 | dd 6.09 | dd 3.63 | dd 4.18 | dd 3.63 | t 4.04 | — | — | — |
| 16-H | s(br) 1.66 | s(br) 1.70 | {s(br) 1.71 s(br) 1.69} | s(br) 1.66 | s(br) 2.43 | s(br) 2.29 | s(br) 1.68 | s(br) 1.90 | s(br) 1.68 | s(br) 1.87 | s(br) 1.80 | s(br) 1.75 | s(br) 3.78 |
| 17-H | d 1.05 | d 1.06 | {d 1.05 d 1.04} | d 0.98 | d 1.28 | d 1.17 | d 1.07 | d 1.30 | d 1.04 | d 1.20 | d 1.04 | d 0.79 | d 1.15 |
| 18-H | s 0.99 | s 0.99 | s 0.90 | s 0.97 | s 0.97 | s 0.94 | s 0.90 | s 0.92 | s 0.90 | s 0.92 | s 0.91 | s 0.86 | s 0.96 |
| 19-H | s 0.94 | s 0.94 | s 0.85 | s 0.90 | s 0.93 | s 0.90 | s 0.86 | s 0.91 | s 0.86 | s 0.90 | s 0.86 | s 0.84 | s 0.91 |
| 20-H | s 1.03 | s 1.04 | s 1.03 | s 0.98 | s 1.17 | s 1.06 | s 1.04 | s 1.25 | s 1.04 | s 1.18 | s 1.08 | s 0.91 | s 1.12 |
| OAc | — | s 2.09 | s 2.08 | s 1.74 | s 3.14 | s 3.10 | — | — | — | — | — | — | — |
| >CMe ₂ | — | — | s 2.06 | s 1.72 | s 2.90 | s 2.86 | — | — | — | — | — | — | — |
| | — | — | — | — | — | — | s 1.47 | s 1.81 | s 1.47 | s 1.76 | — | — | — |
| | — | — | — | — | — | — | s 1.40 | s 1.68 | s 1.40 | s 1.64 | — | — | — |

J (Hz): 7α, 8α = 7α, 17 = 11, 12 = 7; bei 3/7: 14, 15 = 4; 14, 15' = 8; 15, 15' = 12; bei 4/8: 11, 11' = 15; 11, 12 = 8; 11', 12 = 7; 14, 15 = 7; 15, 15' = 8.5; bei 9: 6α, 7α ~ 4; 6β, 7α ~ 12; 7α, 7β ~ 14; 11, 12 = 6.5; 11', 12 = 8.5; 11, 11' = 15.

Funktion an C-12 ergibt sich aus Doppelresonanzexperimenten bei 13. Bei Einstrahlung auf das Signal des olefinischen Protons an C-14 beobachtet man für das Signal für 16-H ein scharfes Singulett und das Signal für 12-H wird schärfer. Bei Einstrahlung auf das Signal für 12-H wird entsprechend das Signal des olefinischen Protons ein Quartett. Alanat-Reduktion von 13 liefert den Alkohol 10, der mit dem Naturstoff identisch ist. Vergleiche mit ähnlichen Labdan-Derivaten sprechen für eine axiale Stellung der 8-Methylgruppe. Somit dürften die Konstitutionen von 10 und 12 sehr wahrscheinlich sein. Die absolute Konfiguration ist jedoch hier und bei den übrigen Diterpenen nicht gesichert.

Für die Konstitution 1 bzw. 5 sprechen die folgenden Befunde: Die 14.15-Diol-Gruppierung folgt einmal aus den NMR-Daten (s. Tabelle 1) und zum anderen aus dem Ergebnis der Perjodat-Spaltung. Die Stellung der tertiären OH-Gruppe folgt indirekt ebenfalls aus den NMR-Daten: Im Spektrum von 3 und 7 in Deuteriobenzol beobachtet man nach Zusatz von Eu(fod)₃ jeweils ein Dublett für eine CH₂-Gruppe, die mit dem olefinischen Proton koppelt. Da letzteres an C-12 stehen muß, weil bei der Perjodat-Spaltung ein α,β-ungesättigter Aldehyd entsteht, müssen die Dubletts den Wasserstoffen an C-11 zugeordnet werden. Da diese keine zusätzliche Kopplung aufweisen, kann an C-9 kein Proton stehen. Im Spektrum



- 10 R = CH₂OH
11 R = CH₂OAc
12 R = CO₂H
13 R = CO₂Me

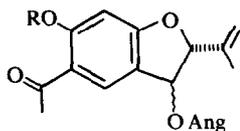
des Aldehyds 9 beobachtet man entsprechend für die 12-H-Atome jeweils Doppeldubletts mit geminaler Kopplung (s. Tabelle 2). Die Konfiguration der Doppelbindung folgt eindeutig aus der Lage des Signals des olefinischen Protons im Spektrum von 9. Für die daraus folgende Anordnung der funktionellen Gruppen sprechen auch die Massenspektren. Während bei 3 und 7 kein Molekül-Ion zu beobachten ist, erhielt man bei chemischer Ionisation mit Isobutan als Stoßgas das zu erwartende M + 1 - Ion. Im EI-Spektrum ist nur ein Fragment bei *m/e* 275 zu erkennen, das die Zusammensetzung C₁₉H₃₁O besitzt. Es dürfte durch Abspaltung von Keten und [•]CH₂OAc gebildet werden. Weiterhin beobachtet man Fragmente bei *m/e* 209 und 191, die die Zusammensetzung C₁₄H₂₅O bzw. C₁₄H₂₃ besitzen. Offensichtlich wird *m/e* 209 durch Abspaltung der ganzen Seitenkette und daraus durch Eliminierung von Wasser *m/e* 191 gebildet. Diese Schlüsselfragmente beobachtet man in allen Derivaten.

Offen ist jedoch die Konfiguration an C-14. Während in den NMR-Spektren der Epimeren alle Signale praktisch zusammenfallen, erfolgt eine Differenzierung nach Zugabe von Eu(fod)₃ als Shiftreagenz (s. Tabelle 2). Die unterschiedlichen Verschiebungen erfordern zweifellos eine unterschiedliche Konformation der jeweiligen Epimeren. Modell-Betrachtungen mit Stuart-Briegleb-Kalotten zeigen, daß z. B. bei den Acetoniden 4 und 8 dasjenige, bei dem die Signale für 12-, 17- und 20-H stärker zu tieferen Feldern verschoben werden, eine α-ständige O-Funktion an C-14 besitzen sollte. Als

Tabelle 2. ¹H-NMR-Daten von 10, 11 und 13 (CDCl₃)

| | 10 | 11 | 13 |
|------|------------|-------------|-------------|
| 12-H | dd 4.33 | dd(br) 4.34 | dd(br) 4.41 |
| 14-H | tdq 5.79 | tdq 5.73 | dq 6.13 |
| 15-H | d(br) 4.19 | d(br) 4.65 | — |
| 16-H | s(br) 1.67 | s(br) 1.68 | d 2.10 |
| 17-H | s 1.14 | s 1.12 | s 1.13 |
| 18-H | s 0.83 | s 0.88 | s 0.88 |
| 19-H | s 0.82 | s 0.83 | s 0.83 |
| 20-H | s 0.88 | s 0.83 | s 0.83 |
| OAc | — | s 2.04 | — |
| OMe | — | — | s 3.69 |

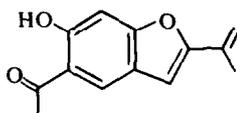
J (Hz): 11, 12 = 8; 11', 12 = 9; 12, 14 = 1; 14, 15 = 7; 14, 16 = 1.



14 (13βOR) R = H [3]

15 (3αOR) R = H [3]

16 (3αOR) R = Me [3]



17 [4]

Grund für die Bevorzugung dieser Konformation muß die sterische Behinderung der 15-H-Atome angenommen werden. Offenbar liegt jeweils die Konformation vor, die dieser Behinderung ausweicht. Das Shiftreagenz komplexiert dann bevorzugt die Acetal-Sauerstoffe, während die stark sterisch behinderte tertiäre OH-Gruppe kaum konkurriert. Analoge Ergebnisse liefern die Eu(fod)₃-Messungen mit den Diacetaten 3 und 7 (s. Tabelle 2). Diese Daten stützen somit die angegebenen Konfigurationen an C-14. Die axiale Stellung der Methylgruppe an C-8 wird wahrscheinlich gemacht durch die beobachtete Kopplung $J_{7\alpha,8\alpha} = 7$ Hz, wie durch Einstrahlung auf das Methylsignal an C-8 zu erkennen ist, wenn man das NMR-Spektrum von 9 in Deuteriobenzol unter Zusatz von Eu(fod)₃ mißt, um das 8-H Signal klar erkennen zu können. Offenbar ist die Sesselkonformation wegen der Wechselwirkung der axialen 8- und 10-Methylgruppen etwas deformiert. Dadurch ist der Winkel zwischen 8α- und 7β-H praktisch 90° und man beobachtet keine Kopplung. Bei Vorliegen einer äquatorialen 8-Methylgruppe sollte die Kopplung 7α, 8β größer sein. Für diese Stereochemie sprechen auch die relativen Verschiebungen der Signale für 8- und 17-H im Spektrum z. B. von 4 oder 9. Die axiale Stellung der 9-OH-Gruppe folgt aus der tieferen Lage des Signals für 7α-H im Spektrum von 9. Einstrahlung auf dieses Signal ergibt ein Quartett für 8-H. Diese Ergebnisse bestätigen die angenommenen Konstitutionen von 1-9. Wir möchten die Triole Carterothamntriol und 14-epi-Carterothamntriol, die Säure 12 Carterochaetasäure und den Alkohol 10 Carterochaetol nennen.

Die Wurzeln enthalten ebenfalls 14, 15 und 17, Verbindungen, die auch aus denen von *Hofmeisteria fasciculata* (Benth.) Walp. isoliert wurden, während hier die oberirdischen Teile nur zusätzlich 16 enthalten und keine Diterpene.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen einerseits, daß die Gattungen *Carterothamnus* und *Hofmeisteria* offenbar nahe verwandt sind, andererseits jedoch führt das Fehlen der Diterpene bei der untersuchten *Hofmeisteria*-Art zu einer deutlichen Abgrenzung, insbesondere, da diese Diterpene noch in keiner anderen Pflanze gefunden wurden. Die Euparin-Derivate 14, 15 und 17 sind bereits aus anderen Gattungen der Tribus Eupatorieae (*Ayapania*, *Polyanthina* und *Isocarpha*) isoliert worden, 16 ist bisher nur aus einer *Radlkoferotoma*-Art. In der Gattung *Ageratina*, die den untersuchten Gattungen ebenfalls nahe steht, findet man ebenfalls Euparin-Derivate, vor allen jedoch Thymol- und Chromen-Derivate [1].

EXPERIMENTELLES

IR- Beckman IR 9, CCl₄; ¹H-NMR: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711 bzw. 311A, 70 eV, Direkteinlaß; CI mit Isobutan als Stoßgas; optische Rotation; Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl₃. Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile

extrahiert 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 Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Verbindungen.

Inhaltsstoffe aus *Carterothamnus anomalochaeta* R. M. Ring (Herbar Nr. 1144). 15 g Wurzeln ergaben 120 mg 14, 60 mg 15 und 20 mg 17, während 70 g oberirdische Teile 30 mg 14, 5 mg 15, 10 mg 17, 100 mg 16, 20 mg 10 (Ether/Petrol 1:1) sowie ca 20 mg 12 und ca 50 mg 1 und 5 (ca 5:4) ergaben. Das nichtgetrennte Gemisch von 12, 1 und 5 trennte man durch Umsetzung mit Diazomethan und Acetylierung. Man erhielt 20 mg 13 sowie 50 mg 2 und 6 (ca 5:4). 2 und 6 konnten nicht getrennt werden. Das Gemisch erwärmte man 1 hr mit 2 ml Ac₂O zum Sieden. Nach DC (Ether/Petrol 1:1) erhielt man 60 mg 3 und 7 als ebenfalls nicht trennbares Gemisch. Durch Verseifung mit methanolischer Kalilauge (2 ml MeOH und 1 ml 2 N KOH, 15 min 70°) erhielt man 46 mg 1 und 5.

Carterothamntriol und 14-β-carterothamntriol (1 und 5). Farbloses Kristallgemisch, Schmp. 60–70° (Petrol). IR: OH 3460; C=C 1630 cm⁻¹. MS: M⁺ (*m/e*) 324.266 (2%) (ber. für C₂₀H₃₆O₃ 324.266); -[•]CH₂OH 293 (14); 293 - H₂O 275 (40); -CH₂CH=C(Me)CH(OH)CH₂OH 209 (18); 209 - H₂O 191 (100).

Carterothamntriol-15-O-acetat und 14-β-carterothamntriol-15-O-acetat (2 und 6). Farbloses, nicht getrenntes Öl, IR: OH 3460; OAc 1745 cm⁻¹. MS: M⁺ (*m/e*) -; -[•]CH₂OAc, -H₂O 275.237 (ber. für C₁₉H₃₁O 275.237, 45%); 191 (100).

Carterothamntriol-14,15-O-diacetat und 14-β-Carterothamntriol-14,15-O-diacetat (3 und 7). Farbloses, nicht getrenntes Öl, IR: OH 3540, OAc 1745, 1230; C=C 1630 cm⁻¹. MS: M⁺ (*m/e*) -; -[•]CH₂OAc, -Keten, -H₂O 275.237 (47%) (ber. für C₁₉H₃₁O 275.237); -[•]CH₂CH=C(Me)CH(OAc)CH₂OAc 209 (40); 209 - H₂O 191 (100) Cl: M + H⁺ 409 (1.5%); -H₂O 391 (10); -AcOH 331 (65); 331 - AcOH 271 (75); -[•]CH₂CH=C(Me)CH(OAc)CH₂OAc 209 (40); 209 - H₂O 191 (100). 15 mg 1 und 5 in 2 ml MeOH versetzte man mit einer Lösung von 20 mg NaJO₄ in 1 ml 2N H₂SO₄. Nach 30 min Stehen bei RT wurde ausgeäthert, neutralgewaschen und aus Petrol kristallisiert, 10 mg farblose Kristalle (9), Schmp. 119°, IR: OH 3620; C=CCHO 2710, 1688, 1643 cm⁻¹. MS: M⁺ (*m/e*) 292.240 (0.6%) (ber. für C₁₉H₃₂O₂ 292.240); -H₂O 274 (1.3); 274 -[•]Me 259 (1.5); -[•]CH₂CH=C(Me)CHO 209 (15); 209 - H₂O 191 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-13.6} \quad \frac{578}{-14.5} \quad \frac{546}{-15.0} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-23.2} \quad (c = 0.22).$$

20 mg 1 und 5 in 2 ml Aceton versetzte man mit 20 mg p-Toluolsulfonsäure. Nach 30 min Stehen bei RT nahm man in Ether auf, wusch neutral und trennte durch DC (Ether/Petrol 1:3, 2 ×). Man erhielt 5 mg 4 und 5 mg 8 sowie eine Mischfraktion. 4: Farbloses Öl, IR: OH 3620; C=C 1640 cm⁻¹. MS: M⁺ (*m/e*) 364.298 (0.2%) (ber. für C₂₃H₄₀O₃ 364.298); -H₂O 346 (0.4); -Me₂CO 306 (1); 306 -[•]CH₂OH 275 (5); C₁₄H₂₃⁺ 191 (100). 8: Farbloses Öl, IR: OH 3629; C=C 1640 cm⁻¹. MS: M⁺ (*m/e*) 364.298 (0.3%) (ber. für C₂₃H₄₀O₃ 364.298); -Me₂CO 306 (1); C₁₄H₂₃⁺ 191 (100).

Carterochaetasäuremethylester (13). Farblose Kristalle aus Petrol, Schmp. 143°. IR: C=COCO₂R 1720, 1660 cm⁻¹. MS: M⁺ (*m/e*) 334.251 (10%) (ber. für C₂₁H₃₄O₃ 334.251); -[•]Me 319 (81); -[•]CO₂Me 275 (10); C₁₄H₂₃⁺ 191 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-44.5} \quad \frac{578}{-46.6} \quad \frac{546}{-53.2} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-95.0} \quad (c = 0.62).$$

10 mg 13 in 2 ml absol. Ether reduzierte man mit 10 mg LiAlH₄. Nach Zersetzen mit NH₄Cl-Lösung nahm man in Ether auf und erhielt 7 mg 10, identisch mit dem Naturstoff.

Carterochaetol (10). Farbloses Öl, IR: OH 3629; C=C 1630 cm⁻¹. MS: M⁺ (*m/e*) 306.256 (0.1 %) (ber. für C₂₀H₃₄O₂ 306.256); -CH₂OH 275 (34); C₁₄H₂₃⁺ 191 (100).

$$[\alpha]_{24}^D = \frac{589 \quad 576 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-14.2 \quad -15.0 \quad -17.0 \quad -29.9} (c = 1.5).$$

10 mg 10 erwärmte man 30 min in 0.5 ml Ac₂O auf 70°. Nach Eindampfen im Vak. und DC (Ether/Petrol 1:3) erhielt man 10 mg 11, farbloses Öl, IR: OAc 1745, 1235 cm⁻¹. MS: M⁺ (*m/e*) 348.266 (0.1 %) (ber. für C₂₂H₃₆O₃ 348.266); -AcOH 288 (6); 288 - Me 273 (6); C₁₄H₂₃⁺ 191 (100).

Inhaltsstoffe aus Hofmeisteria fasciculata (Benth.) Walp. (Herbar Nr. 1145). 10 g Wurzeln ergaben 25 mg 14, 6 mg 15 und 5 mg 17, während 30 g oberirdische Teile 8 mg 14, 3 mg 15, 10 mg 16 und 3 mg 17 lieferten.

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

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Zitzkowski, P., Suwita, A. und Fiedler, L. (1978) *Phytochemistry* 17, 2101 (dort weitere Literatur).
2. King, R. M. und Robinson, H. (1966) *Phytologia* 12, 465; *ibid.* (1970) 19, 301; Robinson, H. und King, R. M. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. und Turner, B. L., eds.) Vol. 1, pp. 437–85. Academic Press, London.
3. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Chem. Ber.* 104, 964.
4. Kamthory, B. und Robertson, A. (1939) *J. Chem. Soc. (London)* 933.