

# NEUARTIGE SESQUITERPENLACTONE UND NEUE ACETYLENVERBINDUNGEN AUS *ATHANASIA*-ARTEN\*

FERDINAND BOHLMANN und KARL-HEINZ KNOLL

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

(Eingegangen am 24 October 1978)

**Key Word Index**—*Athanasia dregeana*; *A. montana*; Anthemideae; Compositae; new guaianolides; endoperoxides; new eudesmanolide; new sesquiterpenes; new phenylpropane derivative; new acetylenic ester.

**Abstract**—The investigation of two further South African *Athanasia*-species afforded, in addition to known compounds, sixteen new ones, ten guaianolides, an eudesmanolide, three sesquiterpenes, a new enediynene and a phenylpropane derivative. The structures were elucidated by extensive NMR-studies. Three of the lactones are very unusual in having an endoperoxide bridge; their structures, however, were elucidated only indirectly. These further chemical results on *Athanasia* again add support to the idea that these species might be better placed in the genus *Pentzia*.

## EINLEITUNG

Aus der südafrikanischen Gattung *Athanasia* (Tribus Anthemideae) haben wir bereits mehrere Vertreter eingehender untersucht [1]. Es hat sich dabei gezeigt, daß eine Gruppe Furansesquiterpene und eine zweite charakteristische Spiroenolketalpolyine und Guajanolide enthält, wie man sie auch in der Gattung *Pentzia* findet. Diese beiden südafrikanischen Gattungen sind nahe verwandt und botanisch nur schwierig zu differenzieren [5]. Wir haben jetzt zwei weitere Arten, *A. dregeana* und *A. montana* näher untersucht und neben zahlreichen bekannten Verbindungen vor allem neue Guajanolide isoliert, deren Strukturen alle durch intensive NMR-spektroskopische Untersuchungen geklärt wurden.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Wurzeln von *A. montana* Wood enthalten 13 und 16–19, während die oberirdischen Teile neben 9, 13, 16, 18 und 19 mehrere Sesquiterpenlactone, ein Sesquiterpen und ein Propiophenon-Derivat liefern. Das nicht rein erhaltene Propiophenon wurde als Triacetat isoliert. Wie die <sup>1</sup>H-NMR-Daten zeigen, handelt es sich offensichtlich um das Keton 12, so daß dem Naturstoff die Struktur 11 zukommen muß (s. Tabelle 1). Bei dem Sesquiterpen spricht alles dafür, daß es sich um den Kohlenwasserstoff 2 handelt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (s. Tabelle 2) sind nur teilweise 1. Ordnung interpretierbar, trotzdem sind die Daten zweifellos am besten mit den angegebenen Strukturen vereinbar. Bei 2 zeigt das UV-Spektrum, daß ein konjugiertes Dien vorliegen muß. Die Lage des olefinischen Signals im NMR-Spektrum von 2 zeigt, daß es nicht endständig stehen kann. Da weiterhin ein Methylidublett neben Signalen einer Isopropylgruppe zu erkennen sind und eine weitere Methylgruppe an einer Doppelbindung

stehen muß, bleiben für die Konstitution des Kohlenwasserstoffes kaum Alternativen. 2 ist auch biogenetisch wahrscheinlich, da, wie weiter unten gezeigt wird, Guajan-Derivate in der Gattung sehr häufig sind. Die polaren Anteile enthalten acht relativ schwer trennbare Sesquiterpenlactone. Bei den beiden weniger polaren Verbindungen handelt es sich um die Diester 22 und 23, die sich nur durch den Esterrest an C-8 unterscheiden. Für die angegebenen Strukturen sprechen vor allem die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (s. Tabelle 3). Die tiefe Lage der Signale für 15-H erfordert, daß es sich um eine konjugierte Vinyl Doppelbindung handelt. Da weiterhin die mit 5.5 Hz koppelnden olefinischen Protonen zweifellos 5-Ringprotonen zuzuordnen sind und keine weiteren olefinischen Signale außer denen des Methylene lactons vorhanden sind, ist die Anordnung des Trien-Systems festgelegt, zumal das *dq* 3.70 bzw. 3.67 nur dem 5 $\alpha$ -H zugeordnet werden kann, das wie Doppelresonanz-Experimente zeigen, mit der 10-Methylgruppe koppelt. Die Kopplungen für 5-9-H sind nur mit der angegebenen Konfiguration vereinbar. Da die Lage des Signals für 9 $\beta$ -H in beiden Verbindungen gleich ist, dürfte auch gesichert sein, daß nur an C-8 unterschiedliche Esterreste stehen können.

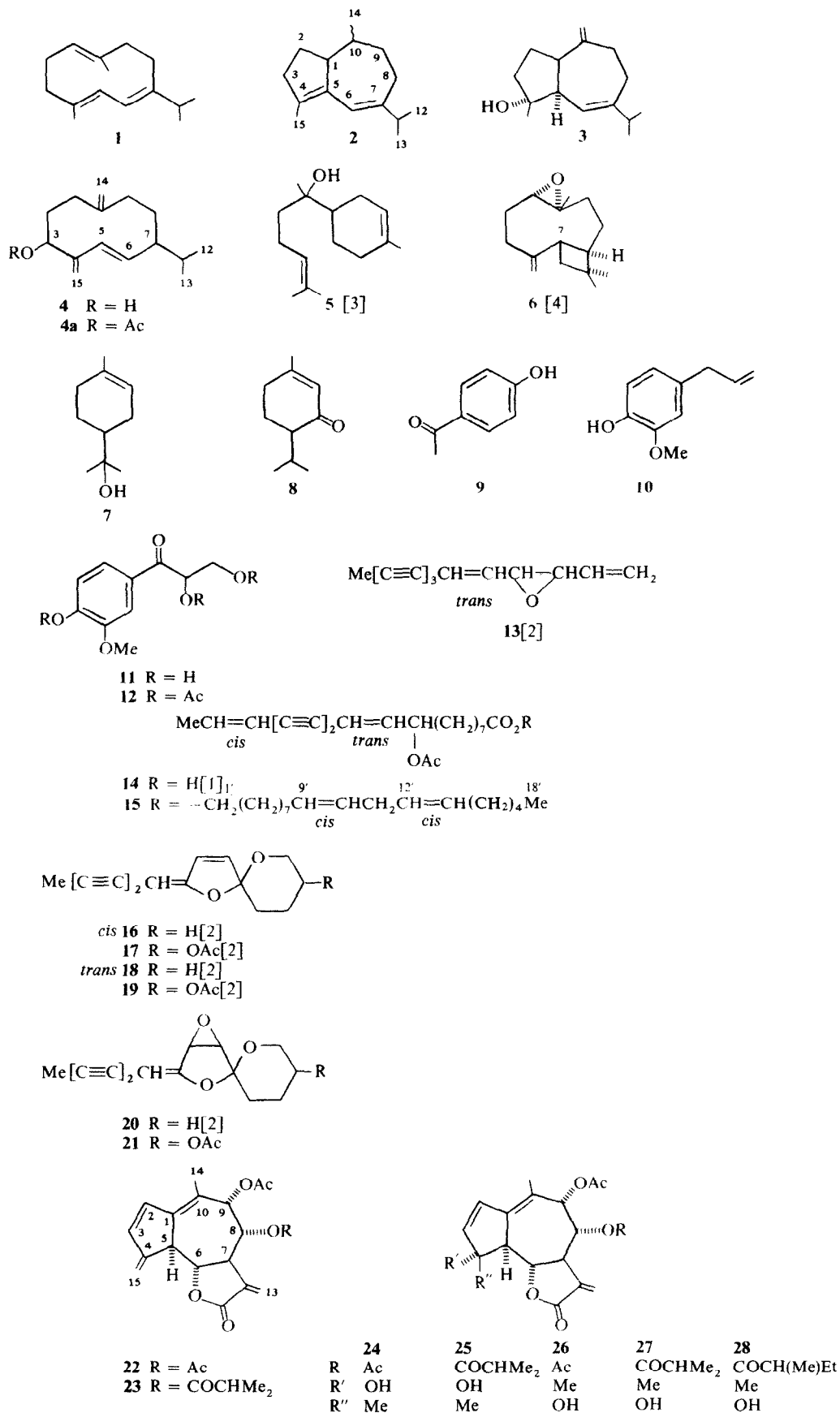
Fünf weiteren Lactonen kommen die Konstitutionen 24 bis 28 zu. Die NMR-Spektren der beiden Paare

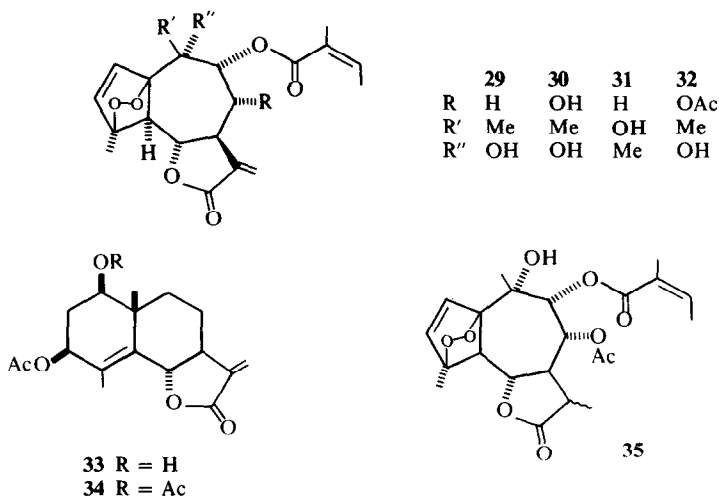
Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 12 (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

2-H	<i>d</i> 7.67
5-H	<i>d</i> 7.17
6-H	<i>dd</i> 7.66
8-H	<i>dd</i> 6.16
9-H	<i>dd</i> 4.69
9'-H	<i>dd</i> 4.26
OMe	<i>s</i> 3.92
OAc	<i>s</i> 2.35
	<i>s</i> 2.19
	<i>s</i> 2.08

*J*(Hz): 2,6 = 2; 5,6 = 9; 8,9 = 3.5; 8,9' = 7.5; 9,9' = 12.

\* 195. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 194. Mitt. Bohlmann, F. und Dutta, L. (1979) *Phytochemistry* 18, 847.



Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 2–4 (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

	2	3	$\Delta^*$	4	4a
3-H	<i>m</i> 2.3			<i>dd</i> 3.78	<i>dd</i> 5.06
5-H	—	<i>d(br)</i> 2.52	0.20	<i>d</i> 6.01	<i>d</i> 6.11
6-H	<i>s(br)</i> 6.14	<i>s(br)</i> 5.56	0.29	<i>dd</i> 5.44	<i>d</i> 5.45
7-H	—				
12-H	<i>d</i> 1.03	<i>d</i> 1.00	0.04	<i>s</i> 0.82	<i>s</i> 0.82
13-H	<i>d</i> 1.02	<i>d</i> 1.01	0.05	<i>s</i> 0.90	<i>s</i> 0.92
14-H	<i>d</i> 0.95	$\left\{ \begin{array}{l} s(br) 4.72 \\ s(br) 4.77 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.06 \\ 0.05 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} s(br) 4.85 \\ s(br) 4.93 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} s(br) 4.89 \\ s(br) 4.94 \end{array} \right.$
15-H	<i>s(br)</i> 1.73	<i>s</i> 1.26	0.32	$\left\{ \begin{array}{l} s(br) 5.01 \\ s(br) 5.28 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} s(br) 5.15 \\ s(br) 5.37 \end{array} \right.$
OAc	—	—	—	—	<i>s</i> 1.97

\*  $\Delta$ —Werte nach Zusatz von  $\approx 0.1$  Äquivalenten  $\text{Eu(fod)}_3$ ,  $J(\text{Hz})$ : 11,12 = 11,13 = 7; bei 4:  $2\alpha,3\alpha$  = 3.5;  $2\beta,3\alpha$  = 11.5; 5,6 = 15; 6,7 = 10.

Tabelle 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 22–27 (270 MHz, TMS als innerer Standard)

H	22 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	23 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	24 ( $\text{CDCl}_3$ )	25 ( $\text{CDCl}_3$ )	26 ( $\text{CDCl}_3$ )	27 ( $\text{CDCl}_3$ )
2	<i>d(br)</i> 6.16	<i>d(br)</i> 6.16	<i>d(br)</i> 6.12	<i>d(br)</i> 6.10	<i>d(br)</i> 6.07	<i>d(br)</i> 6.06
3	<i>d(br)</i> 6.10	<i>d(br)</i> 6.09	<i>d(br)</i> 6.32	<i>d(br)</i> 6.30	<i>d(br)</i> 6.44	<i>d(br)</i> 6.43
5	<i>dq</i> 3.67	<i>dq</i> 3.70	<i>dq</i> 3.22	<i>dq</i> 3.23	<i>dq</i> 2.96	<i>dq</i> 2.96
6	<i>dd</i> 2.99	<i>dd</i> 3.01	<i>dd</i> 4.10	<i>dd</i> 4.10	<i>dd</i> 4.22	<i>dd</i> 4.22
7	<i>dddd</i> 3.49	<i>dddd</i> 3.51	<i>dddd</i> 3.70	<i>dddd</i> 3.75	<i>dddd</i> 3.74	<i>dddd</i> 3.78
8	<i>dd</i> 4.83	<i>dd</i> 4.89	<i>dd</i> 5.19	<i>dd</i> 5.20	<i>dd</i> 5.14	<i>dd</i> 5.16
9	<i>d</i> 5.54	<i>d</i> 5.54	<i>d</i> 5.58	<i>d</i> 5.53	<i>d</i> 5.52	<i>d</i> 5.48
13	<i>d</i> 6.10	<i>d</i> 6.11	<i>d</i> 6.29	<i>d</i> 6.22	<i>d</i> 6.26	<i>d</i> 6.24
13'	<i>d</i> 5.22	<i>d</i> 5.31	<i>d</i> 5.75	<i>d</i> 5.74	<i>d</i> 5.69	<i>d</i> 5.69
14	<i>s(br)</i> 1.81	<i>s(br)</i> 1.80	<i>d</i> 1.95	<i>d</i> 1.95	<i>d</i> 1.98	<i>d</i> 1.98
15	<i>s(br)</i> 5.17	<i>s(br)</i> 5.18	<i>s</i> 1.50	<i>s</i> 1.51	<i>s</i> 1.62	<i>s</i> 1.62
OCOR	$\left\{ \begin{array}{l} s(br) 5.46 \\ s 2.15 \\ s 2.14 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} s(br) 5.47 \\ qq 2.70 \\ d 1.03 \\ d 0.99 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} s 2.13 \\ s 2.12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} s 2.12 \\ qq 2.59 \\ d 1.21 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} s 2.13 \\ s 2.12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} s 2.12 \\ qq 2.59 \\ d 1.20 \end{array} \right.$

$J(\text{Hz})$ : 2,3 = 5.5; 5,6 = 11; 5,14 = 1–2; 6,7 = 10; 7,8 = 10; 7,13 = 3.2; 7,13' = 2.8; 8,9 = 1.5; OCOR: 2,3 = 2,4 = 7.

Tabelle 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **25–27**, **29**, **32** und **34\*** ( $\text{CDCl}_3$ , CFT 20, TMS als innerer Standard)

	25	26	27	29	32	34
1	s 124.1	s 124.8	s 121.4	s 98.7	s 98.6	d 72.2
2	d 129.6	d 132.0	d 131.9	d 133.6	d 133.4	t 23.0
3	d 144.2	d 142.2	d 142.1	d 137.6	d 137.6	d 82.2
4	s 84.4	s 83.6	s 83.5	s 74.2	s 74.9	s 133.4
5	d 57.3	d 53.6	d 53.6	d 41.8	d 47.7	s 126.2
6	d 79.8	d 79.8	d 79.8	d 71.8	d 71.1	d 75.3
7	d 34.1	d 34.2	d 34.1	d 29.7	d 29.7	d 49.1
8	d 75.5	d 76.0	d 76.0	t 30.5	d 70.8	t 30.0
9	d 71.5	d 71.5	d 71.5	d 69.8	d 69.6	t 37.8
10	s 142.2	s 143.7	s 143.6	s 93.6	s 93.7	s 41.6
11	s 136.4	s 136.6	s 136.5	s 139.5	s 136.9	s 138.6
12	s 175.8	s 175.8	s 175.7	s 169.3	s 168.4	s 169.3
13	t 122.0	t 121.5	t 121.4	t 119.7	t 121.3	t 118.9
14	q 21.7	q 21.6	q 21.6	q 21.8	q 21.7	q 19.5
15	q 25.3	q 29.5	q 29.5	q 13.7	q 13.7	q 14.3
OAc	s 170.0	s 169.8	s 169.7	—	s 170.3	s 170.3
						s 170.0
						q 20.9
OCOR	q 20.8	q 20.8	q 20.8	—	q 21.0	—
	s 168.8	s 168.5	s 168.5	s 166.9	s 165.7	—
	d 45.3	d 46.0	d 46.0	s 127.2	s 126.2	—
	q 18.5	q 18.6	d 18.5	d 140.0	d 141.9	—
	q 18.8	q 18.9	d 18.8	q 15.9	q 15.9	—
				q 20.5	q 20.1	—

\* Einige Zuordnungen sind evt. vertauschbar.

**24/25** und **26/27** zeigen, daß nur ein Unterschied an C-4 für die Änderungen der Lagen einiger Signale verantwortlich sein kann. So gelangt bei **26/27** die 4-Methylgruppe in den Deshieldingbereich des O-Atoms an C-6 und das 6 $\beta$ -H in den der 4 $\beta$ -OH-Gruppe. Bei **24/25** gelangt dagegen das 5 $\alpha$ -H in den Deshieldingbereich der 4 $\alpha$ -OH-Gruppe. Alle übrigen NMR-Signale entsprechen weitgehend denen von **22** bzw. **23**. Bei **28** ist, wie das

NMR-Spektrum zeigt, die 8 $\alpha$ -OH-Gruppe mit 2-Methylbuttersäure verestert. Auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind gut mit den Strukturen vereinbar (s. Tabelle 4). 8-Desacetoxy **24** möchten wir Athamontanolid und entsprechend z.B. **26** 8 $\alpha$ -Acetoxy-4-epiathamontanolid nennen. Neben den Lactonen **22–28** erhält man schließlich noch ein weiteres Lacton, bei dem es sich nach allen Daten um **33** handelt (s. Tabelle 5). Mit Acetanhydrid

Tabelle 5.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **29–32**, **34** und **35** (270 MHz, TMS als innerer Standard)

H	(MeOD/ $\text{CDCl}_3$ )		31 ( $\text{CDCl}_3$ )	32 ( $\text{CDCl}_3$ )	35 ( $\text{CDCl}_3$ )	H	34* ( $\text{C}_6\text{D}_6$ (76°))	$\Delta^{*\dagger}$
2	d 6.50	d 6.47	d 6.75	d 6.46	d 6.46	1 $\alpha$	dd 4.83	0.55
3	d 6.38	d 6.38	d 6.42	d 6.39	d 6.38	2 $\alpha$	ddd 2.28	0.52
5 $\alpha$	d 2.69	d 2.80	d 2.44	d 2.82	d 2.71	2 $\beta$	dd 1.79	
6 $\beta$	dd 3.89	dd 3.97	dd 4.29	dd 3.94	dd 3.90	3 $\alpha$	dd(br) 5.43	0.60
7 $\alpha$	dddd 3.55	dddd 3.56	m 3.35	dddd 3.74	m 3.35	6 $\beta$	ddq 4.13	0.27
8 $\alpha$	m 2.0	—	} m 2.36	—	—	7 $\alpha$	dddd 2.10	~0.2
8 $\beta$	ddd 2.41	dd 4.11		dd 5.65	dd 5.47	8 $\alpha$	m 1.51	
9 $\beta$	dd 5.15	d 4.94	dd 5.34	d 5.17	} d 5.18 d 1.21	8 $\beta$	m 1.10	(ddd 1.62 ( $\text{CDCl}_3$ )) (ddd 1.41 ( $\text{CDCl}_3$ ))
13	d 6.15	d 6.20	d 6.21	d 6.20		9 $\alpha$	m 1.35	
13'	d 5.53	d 5.97	d 5.47	d 5.48		9 $\beta$	m 1.73	
14	s 1.69	s 1.71	s 1.74	s 1.74	s 1.71	13	d 6.00	0.28
15	s 1.32	s 1.34	s 1.45	s 1.33	s 1.32	13'	d 4.95	0.14
OAc	—	—	—	s 2.18	s 2.13	14	s 0.96	0.21
OA $\alpha$	qq 6.22	qq 6.27	qq 6.18	qq 6.25	qq 6.24	15	dd 1.93	0.23
	dq 2.04	dq 2.08	dq 2.04	dq 2.07	dq 2.05	OAc	s 1.74	0.39
	dq 1.97	dq 2.02	dq 1.95	dq 1.90	dq 1.90		s 1.72	0.33

$J(\text{Hz})$ : 2,3 = 5.5; 5,6 = 10; 6,7 = 10; 7,8 $\alpha$  ~ 3; 7,8 $\beta$  = 10; 7,13 = 3.5; 7,13 = 3.2; 8 $\alpha$ ,8 $\beta$  = 14; 8 $\alpha$ ,9 $\beta$  = 10; 8 $\beta$ ,9 $\beta$  = 8; bei **30**: 7 $\alpha$ ,8 $\beta$  = 8.5; 8 $\beta$ ,9 $\beta$  = 5.

$\dagger \Delta$ —Werte nach Zusatz von ca 0.1 Äquivalenten Eu(fod) $_3$ .

\*  $J(\text{Hz})$ : 1 $\alpha$ ,2 $\alpha$  = 3; 1 $\alpha$ ,2 $\beta$  = 12; 2 $\alpha$ ,2 $\beta$  = 12; 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$  = 7; 2 $\beta$ ,3 $\alpha$  = 9; 3 $\alpha$ ,6 $\beta$  = 1.5; 6 $\beta$ ,7 $\alpha$  = 11; 6 $\beta$ ,15 = 1.5; 7 $\alpha$ ,8 $\alpha$  = 3; 7 $\alpha$ ,8 $\beta$  = 12; 7 $\alpha$ ,13 = 3.3; 7 $\alpha$ ,13' = 3; 8 $\alpha$ ,9 $\alpha$  = 3; 8 $\beta$ ,9 $\alpha$  = 12; 8 $\alpha$ ,8 $\beta$  = 12; 9 $\alpha$ ,9 $\beta$  = 12.

erhält man das Diacetat **34**. Klar interpretierbare NMR-Signale erhält man erst in Deuteriobenzol bei erhöhter Temperatur. Systematische Doppelresonanz-Experimente ermöglichen eine eindeutige Zuordnung aller Signale, so daß auch die Konfigurationen klar sind. Eu(fod)<sub>3</sub>-Shifts stehen ebenfalls im Einklang mit der Konstitution. Die nach Acetylierung von **33** beobachtete Verschiebung des Signals für 1 $\alpha$ -H zeigt schließlich, daß die 1-OH-Gruppe im Naturstoff frei vorliegt. Das entsprechende Lacton ohne O-Funktion an C-8 möchten wir Montathanolid nennen.

Die Wurzeln von *A. dregeana* (DC.) Harv. enthalten ebenfalls **18** sowie **20**, **21** und **14**, das schon aus einer anderen *Athanasia*-Art isoliert wurde [1], sowie ein weiteres Endiinenacetat, dem die Struktur **15** zukommt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten entsprechen teilweise völlig denen von **14**. Die Säuregruppe ist jedoch mit Linolenalkohol verestert, wie durch säurekatalysierte Methanolyse gezeigt werden kann. Neben Linolenalkohol isoliert man dabei den Methylester, bei dem die O-Acetat-Gruppe ebenfalls in eine Methoxygruppe verwandelt worden ist. Die Stereochemie des chromophoren Systems ist identisch mit der von **14**, wie aus den NMR-Daten eindeutig zu entnehmen ist [10-H *dd* 6.18 (*J* = 15, 6.5), 16-H *d(br)* 5.57 (*J* = 11)]. Der ebenfalls bei der Methanolyse anfallende Alkohol wurde durch Vergleich mit authentischen Linolenalkohol identifiziert. Derartige Ester sind bisher bei Polyinen nicht beobachtet worden.

Weiterhin isoliert man **1**, **2** sowie **3**, das offensichtlich das gleiche Kohlenstoffgerüst besitzt, wie aus den NMR-Daten zu entnehmen ist (s. Tabelle 2). Modell-Betrachtungen zeigen, daß der Winkel 6-H/5 $\alpha$ -H ca 90° beträgt, so daß keine Kopplung zu beobachten ist. Die Eu(fod)<sub>3</sub>-Shifts sind ebenfalls gut mit den angenommenen Konstitutionen vereinbar. Jedoch konnten die Strukturen von **2** und **3** aus Substanzmangel nicht völlig abgesichert werden.

Die oberirdischen Teile ergeben **6–10** und das Carbinol **4**, das mit Acetanhydrid das Acetat **4a** liefert. Die Konstitution folgt aus den spektroskopischen Daten (s. Tabelle 2). Während das Massenspektrum erkennen läßt, daß das Carbinol die Summenformel C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O besitzt, und die Substanz offensichtlich drei Doppelbindungen enthält, muß eine monocyclische Verbindung vorliegen. Die Lage der Signale der olefinischen Protonen sowie die *trans*-Kopplung lassen vermuten, daß ein Germacren-Derivat vorliegt. Die Verschiebungen in den NMR-Spektren beim Übergang von **4** in das Acetat lassen klar erkennen, daß die Hydroxylgruppe an C-3 steht. Falls kein anomales Sesquiterpen vorliegt, dürfte die Struktur weitgehend gesichert sein.

Die polaren Anteile enthalten drei weitere Methylenlactone, deren Konstitutionsermittlung beachtliche Schwierigkeiten brachte, da alle drei Substanzen keine Molekülionen im Massenspektrum erkennen lassen. Das Vorliegen von Guajanoliden ist klar aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (s. Tabelle 5) zu entnehmen. Man erkennt in den Spektren aller drei Verbindungen, daß 5,6-*trans*-Methylenlactone vorliegen, die weiterhin stets eine 2,3-Doppelbindung besitzen müssen, da die beobachteten olefinischen Protonensignale wie bei **22–28** eine Kopplung von 5.5 Hz aufweisen, die stets keine weitere Kopplung erkennen lassen, so daß an C-1 und C-4 keine Wasserstoffe stehen können. Während eines der Lactone eine zusätzliche OH-Gruppe enthält, die mit Acetanhydrid acetylierbar ist, und die, wie das

NMR-Spektrum zeigt, nur an C-8 stehen kann, besitzen alle drei Lactone an C-9  $\alpha$ -ständig einen Angelicaesterrest, wie ebenfalls aus den NMR-Daten zu entnehmen ist. Zwei Lactone sind offensichtlich Epimere. Die Unterschiede in den NMR-Spektren sprechen dafür, daß sie an C-10 epimer sind, und das eine in allen drei Verbindungen vorhandene tertiäre OH-Gruppe an diesem C-Atom einmal  $\alpha$ - und einmal  $\beta$ -ständig anzuordnen ist. Daraus resultiert, daß einmal das 5 $\alpha$ -H und einmal das 2-, 6 $\beta$ - und 9 $\beta$ -H in den Deshieldingbereich dieser OH-Gruppe gelangt (s. Tabelle 5). Daraus folgt, daß die Situation an allen C-Atomen bis auf C-1 und C-4 geklärt ist. Das <sup>13</sup>C-Spektrum des aus dem Alkohol erhaltenen Acetats zeigt, daß an diesen C-Atomen O-Funktionen stehen müssen (s. Tabelle 4), was jedoch mit den Massenspektren zunächst nicht vereinbar ist. Auch bei chemischer Ionisation ist kein höheres Ion nachweisbar. Eine mögliche Deutung wäre das Vorliegen einer Endoperoxid-Brücke. Derartige Verbindungen würden zweifellos im Massenspektrometer durch eine Retro-Diels-Alder-Spaltung leicht Sauerstoff verlieren. Versuche, diese Gruppierung durch Reduktion nachzuweisen, sind jedoch erfolglos geblieben. Erst nach Reduktion der Methylenlacton-Doppelbindung mit Natriumboratan erhält man eine Verbindung, die im Massenspektrum ein Molekül-Ion liefert, dessen Hochauflösung die Summenformel C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub> ergibt, während das Fragment M<sup>+</sup> – O<sub>2</sub> ebenfalls die berechnete Zusammensetzung aufweist. Somit dürfte das Vorliegen von Endoperoxiden weitgehend gesichert sein, da die NMR-Spektren zeigen, daß zweifellos bei allen drei Lactonen die gleiche Situation vorliegt. Demnach dürften den Naturstoffen die Konstitutionen **29–31** zukommen. Die  $\beta$ -Konfiguration der Peroxid-Brücken ist wahrscheinlicher, da das 6 $\beta$ -H deutlich tiefer liegt, als bei den Lactonen **22–28**. Aus Substanzmangel war jedoch eine endgültige Sicherung der Konfiguration nicht möglich. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **32** erlaubt hier ebenfalls keine sichere Entscheidung, da die zu erwartenden räumlichen Substituenteneffekte nicht sicher abzuschätzen sind. Die angegebene Zuordnung in Tabelle 4 ist daher nicht völlig gesichert. Bemerkenswert ist die unterschiedliche chemische Verschiebung der Signale für C-1, C-4 und C-10. Das Lacton **29** möchten wir Athanadregeolid und **31** Epiathanadregeolid nennen. Endoperoxide sind in letzter Zeit häufiger beobachtet worden [6].

Überblickt man die Inhaltsstoffe aus den beiden *Athanasia*-Arten, so wäre eine Eingruppierung in die Gattung *Pentzia* aus chemischer Sicht angebracht, da die für typische *Athanasia*-Arten charakteristischen Furan-sesquiterpene völlig fehlen, während für *Pentzia*-Arten die Verbindungen **13**, **16–21** und Guajanolide typisch sind [1].

#### EXPERIMENTELLES

UV: Beckman DK 1, Ether; IR: Beckman IR 9, CCl<sub>4</sub> bzw. CHCl<sub>3</sub>; NMR: Bruker WH-270 bzw. Varian CFT 20; alle Zuordnungen wurden durch eingehende Doppel-Resonanz-Experimente, teilweise auch in anderen Lösungsmitteln oder Gemischen, gesichert; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direktion; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl<sub>3</sub>; CD: Dichrograph Mark III, Ether. Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether/Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst 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 authentischer Substanzen.

*Athanasia montana* Wood (*Herbar Kr. Hilliard et Burtt*. 11264). 17 g Wurzeln ergaben 3 mg **13**, 10 mg **16**, 26 mg **18**, 13 mg **17** und 7 mg **19**, während 100 g oberirdische Teile 20 mg **2** (Petrol), 5 mg **13**, 5 mg **16** und **18** (ca 1:2), 10 mg **19**, 3 mg **9**, 40 mg **11** (Ether/Petrol 3:2), 60 mg **23** (Ether/Petrol 2:3), 30 mg **22** (Ether/Petrol 2:3), 170 mg **25** (Ether/Petrol 7:3); 60 mg **24** (Ether/Petrol 7:3); 170 mg **27** (Ether/Petrol 7:3); 60 mg **26** (Ether/Petrol 7:3); 3 mg **28** (Ether/Petrol 7:3) und 50 mg **33** (Ether/Petrol 7:3) (wiederholte DC und jeweils mehrfache Entwicklung).

*Athanasia dregeana* (DC.) Harv. (*Herbar Nr. Hilliard et Burtt*. 11208). 75 g Wurzeln ergaben 15 mg **2**, 15 mg **1**, 5 mg **3** (Ether/Petrol 1:3), 10 mg **15** (Ether/Petrol 1:3), 10 mg **18**, 60 mg **20**, 5 mg **21**, 120 mg **14** und 15 mg **15**, während 300 g oberirdische Teile 20 mg **6**, 7 mg **10**, 100 mg **8**, 50 mg **7**, 50 mg **5**, 7 mg **4** (Ether/Petrol 1:3), 20 mg **29** (Ether/Petrol 7:3), 3 mg **31** (Ether/Petrol 7:3) und 20 mg **30** (Ether/Petrol 7:3) (mehrfache Entwicklung).

*Guaja-4,6-dien*(2). Farbloses Öl, MS:  $M^+$   $m/e$  204 (100%);  $-Me$  189 (62);  $-C_3H_7$  161(80). UV (Ether):  $\lambda_{max}$  253 nm.

$$[\alpha]_{24}^A = \frac{589}{-27.5} \quad \frac{578}{-28.5} \quad \frac{546}{-33.0} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-62.5} \quad (c = 2.0).$$

*4-Hydroxy-guaja-6(7),10(14)-dien*(3). Farbloses Öl, IR: OH 3620;  $C \equiv C$  1640  $cm^{-1}$ . MS:  $M^+$   $m/e$  220.183 (22%) (ber. für  $C_{15}H_{24}O$  220.183);  $-Me$  205(19);  $-H_2O$  202(46); 202  $-C_3H_7$  159(100).

*3β-Hydroxy-germacra-5(6),4(15),10(14)-trien*(4). Farbloses Öl, das zur Reindarstellung mit  $Ac_2O$  acetyliert wurde (30 min 70°). Nach DC (Ether/Petrol 1:10) erhielt man **4a**, farbloses Öl, IR: OAc 1735, 1245;  $C \equiv CH_2$  3040, 1655, 895  $cm^{-1}$ . MS:  $M^+$   $m/e$  262.193 (2%) (ber. für  $C_{17}H_{26}O_2$  262.193);  $-Keten$  220(6); 220  $-H_2O$  202(22); 202  $-Me$  187(20); 202  $-C_3H_7$  159(100);  $MeCO^+$  43(95).

$$[\alpha]_{24}^A = \frac{589}{-38.0} \quad \frac{578}{-40.0} \quad \frac{546}{-44.0} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-58.5} \quad (c = 0.2).$$

*2,3,4-Trihydroxy-3-methoxy-propiphenon*(11). Farbloses Öl, das zur Reindarstellung mit  $Ac_2O$  acetyliert wurde (30 min 70°). Nach DC (Ether/Petrol 1:1) erhielt man **12**, farbloses Öl, IR: PhOAc 1772; OAc 1750; PhCO 1697, 1602  $cm^{-1}$ . MS:  $M^+$   $m/e$  338.100(1%) (ber. für  $C_{16}H_{18}O_8$  338.100);  $-Keten$  296(35);  $MeCO^+$  43(100).

$$[\alpha]_{24}^A = \frac{589}{+21.5} \quad \frac{578}{+22.4} \quad \frac{546}{+26.5} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+52.8} \quad (c = 1.0).$$

*9-Acetoxy-octadeca-10t,16c-dien-12,14-diin-säurelinolenyl-ester*(15). Farbloses Öl, IR:  $C \equiv C$  2210;  $trans$   $CH=CH$  1640, 955; OAc,  $CO_2R$  1740, 1240  $cm^{-1}$ . UV (Ether):  $\lambda_{max}$  313, 294, 277 nm.  $^1H$ -NMR:  $\tau$  2.29 (1H,  $J = 7$ );  $m$  1.62 (3H, 8-H, 2-H, 7-H, 15-H);  $m$  1.31 (4-7-H, 3-6-H, 16, 17-H);  $m$  5.36 (9, 10, 12, 13-H);  $t(br)$  2.78 (11-H,  $J = 7$ );  $m$  2.05 (8, 14-H);  $t(br)$  0.89 (18-H,  $J = 6$ );  $\tau$  4.06 (1-H,  $J = 7$ );  $dt$  5.28 (9-H,  $J = 6.5, 7$ );  $dd$  6.18 (10-H,  $J = 15, 6.5$ );  $d(br)$  5.77 (11-H,  $J = 15$ );  $d(br)$  5.57 (16-H,  $J = 11$ );  $dq$  6.19 (17-H,  $J = 11, 7$ );  $dd$  1.92 (18-H,  $J = 7, 1.5$ );  $s$  2.07 (OAc), 5 mg **15** erwärmte man in 2 ml MeOH 3 hr mit 10 mg  $p$ -Toluolsulfonsäure. Nach DC (Ether/Petrol 1:3) erhielt man 2 mg 9-Methoxy-octadeca-10t,16c-dien-12,14-diinsäuremethyl-ester, farbloses Öl, MS:  $M^+$   $m/e$  316 ( $C_{20}H_{28}O_3$ ) (5%);  $-Me$  301(25);  $MeCH=CH(C \equiv C)_2CH=CHCH=O^+Me$  159(100).  $^1H$ -NMR: OMe  $s$  3.27,  $s$  3.67,  $dt$  4.31 (9-H); (restliche Signale praktisch identisch mit denen für 2-H-18-H bei **15**). Die polare

Zone enthielt 1.5 mg Linolenalkohol, nach MS und GC identisch mit authentischem Material.

*8α-Acetoxy-4-anhydroathamontanolid*(22). Farblose Kristalle, aus Ether, Schmp. 193°. IR:  $\gamma$ -Lacton 1781; OAc 1745  $cm^{-1}$ . MS:  $M^+$   $m/e$  344.126 (17%) (ber. für  $C_{19}H_{20}O_6$  344.126);  $-AcOH$  284(15); 284  $-Keten$  242(41); 284  $-AcOH$  224(35); 242  $-CHO$  213(55);  $MeCO^+$  43 (100). UV:  $\lambda_{max}$  293, 283, 273 nm.

$$[\alpha]_{24}^A = \frac{589}{+225.6} \quad \frac{578}{+236.0} \quad \frac{546}{+274.4} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+526.8} \quad (c = 0.5).$$

*8α-Isobutyryloxy-4-anhydroathamontanolid*(23). Zähes, farbloses Öl, IR:  $\gamma$ -Lacton 1781; OAc,  $CO_2R$  1742  $cm^{-1}$ . MS:  $M^+$   $m/e$  372.157 (2.5%) (ber. für  $C_{21}H_{24}O_6$  372.157);  $-AcOH$  312(0.5);  $-C_3H_7CO_2H$  284 (0.5); 284  $-Keten$  242(3); 242  $-C_3HO_2$  173(100).  $CD_{max}$ :  $\Delta\epsilon_{280} + 1.37$ ;  $\Delta\epsilon_{271} + 1.18$ ;  $\Delta\epsilon_{260} + 0.93$ ;  $\Delta\epsilon_{249} + 0.76$ ;  $\Delta\epsilon_{213} + 2.0$ .

*8α-Acetoxy-athamontanolid*(24). Farblose Kristalle aus Ether/Petrol, Schmp. 159°. IR: OH 3590;  $\gamma$ -Lacton 1780; OAc 1745  $cm^{-1}$ . MS:  $M^+$   $m/e$  362.137 (2%) (ber. für  $C_{19}H_{22}O_7$  362.137);  $-Me$  347 (6);  $-AcOH$  302(10); 302  $-AcOH$  242(23); 242  $-Me$  227(22); 227  $-CO$  199(31);  $MeCO^+$  43 (100). UV:  $\lambda_{max}$  241 nm.

$$[\alpha]_{24}^A = \frac{589}{+232.8} \quad \frac{578}{+243.4} \quad \frac{546}{+279.0} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+494.4} \quad (c = 0.5).$$

*8α-Isobutyryloxy-athamontanolid*(25). Zähes, farbloses Öl, IR: OH 3590;  $\gamma$ -Lacton 1780;  $CO_2R$  1738  $cm^{-1}$ . MS:  $M^+$   $m/e$  390 (4%)  $-Me$  375.144(7) (ber. für  $C_{20}H_{23}O_7$  375.144);  $-H_2O$  372(3);  $-AcOH$  330(10); 330  $-Me_2C \equiv C=O$  260(41); 330  $-Me_2CHCO_2H$  242(78); 242  $-Me$  227(45);  $MeCO^+$  43(100). UV:  $\lambda_{max}$  241 nm.

$$[\alpha]_{24}^A = \frac{589}{+164.5} \quad \frac{578}{+172.5} \quad \frac{546}{+186.4} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+185.5} \quad (c = 2.0).$$

CD:  $\Delta\epsilon_{237} + 6.18$ .

*8α-Acetoxy-4-epiathamontanolid*(26). Farblose Kristalle aus Ether/Petrol, Schmp. 147°. IR: OH 3580;  $\gamma$ -Lacton 1783; OAc 1745  $cm^{-1}$ . MS:  $M^+$   $m/e$  362.137 (3%) (ber. für  $C_{19}H_{22}O_7$  362.137);  $-AcOH$  302(15); 302  $-AcOH$  242 (37);  $MeCO^+$  43(200). UV:  $\lambda_{max}$  241 nm.

$$[\alpha]_{24}^A = \frac{589}{+221.0} \quad \frac{578}{+231.3} \quad \frac{546}{+265.4} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+475.4} \quad (c = 1.0).$$

*8α-Isobutyryloxy-4-epiathamontanolid*(27). Zähes, farbloses Öl, IR: OH 3580;  $\gamma$ -Lacton 1780;  $CO_2R$ , OAc 1745  $cm^{-1}$ . MS:  $M^+$   $m/e$  390 (1);  $-Me$  375.144(8) (ber. für  $C_{20}H_{23}O_7$  375.144);  $-AcOH$  330(10); 330  $-Me_2CHCO_2H$  242(53); 242  $-Me$  227 (50)  $Me_2CHCO^+$  71(82);  $MeCO^+$  43(100). UV:  $\lambda_{max}$  241 nm. CD:  $\Delta\epsilon_{237} + 3.49$ .

*8α-[2-Methylbutyryloxy]-4-epiathamontanolid*(28). Nicht völlig rein erhaltenes Öl, IR: OH 3590;  $\gamma$ -Lacton 1780;  $CO_2R$ , OAc 1745  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR:  $q$  2.41 ( $J = 7, 7$ ),  $m$  1.6,  $m$  1.43,  $t$  0.95 ( $J = 7$ ),  $d$  1.19 ( $J = 7$ ), alle übrigen Signale wie bei **27**. MS:  $M^+$   $m/e$  404.184(1%) (ber. für  $C_{22}H_{28}O_7$  404.184);  $-EtCH(Me)CO_2H$  302 (8); 302  $-AcOH$  242(44);  $EtCH(Me)CO^+$  85 (71); 85  $-CO$  57(100);  $MeCO^+$  43(93).

*Athanadregeolid*(29). Zähes, farbloses Öl, IR: OH 3600;  $\gamma$ -Lacton 1770;  $C \equiv CCO_2R$  1715, 1648  $cm^{-1}$ . MS:  $M^+$   $m/e$   $-$ ;  $-O_2$  344(1%) ( $C_{20}H_{24}O_5$ ); 344  $-RCO_2H$  244(4);  $C_4H_7CO^+$  83(100).

$$[\alpha]_{24}^A = \frac{589}{-20.0} \quad \frac{578}{-21.4} \quad \frac{546}{-22.0} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-44.0} \quad (c = 2.0).$$

**8 $\alpha$ -Hydroxyathanadregeolid(30).** Farblose Kristalle aus Ether/Petrol, Schmp. 172–73°, IR: OH 3500;  $\gamma$ -Lacton 1735;  $\text{C}=\text{CO}_2\text{R}$  1711  $\text{cm}^{-1}$ . 20 mg **30** erwärmte man 1 hr in 1 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  auf 70°. Nach DC(Ether) erhielt man 20 mg **32**, farblose Kristalle aus Ether, Schmp. 177° IR: OH 3500.

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-33.3} \quad \frac{578}{-34.5} \quad \frac{546}{-44.5} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-73.0} \quad (c = 2.0).$$

CD:  $\Delta\epsilon_{221} - 5.0$ . MS:  $\text{M}^+ m/e -$ ;  $-\text{O}_2$  402 (0.4%) 402 –  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  302(0.4);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100). 10 mg **32** in 1 ml MeOH versetzte man mit 10 mg  $\text{NaBH}_4$ . Nach 5 min versetzte man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach DC (Ether) erhielt man 5 mg **35**, zähes, farbloses Öl, MS:  $\text{M}^+ m/e$  436.173(0.5%) (ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_9$  436.173);  $-\text{O}_2$  404.184(5) (ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_7$  404.184); 404 –  $\text{H}_2\text{O}$  386(3);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83(100).

**10-Epiathanadregeolid(31).** Zähes, farbloses Öl, IR: OH 3600;  $\gamma$ -Lacton 1770;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+ m/e -$ ;  $-\text{O}_2$  344(1%) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$ );  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

**Montathanolid(33).** Nicht frei von **26** erhaltenes Öl,  $^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ ): 13-H  $d$  6.20,  $d$  5.51 ( $J = 3$ );  $dd(br)$  5.38 (3 $\alpha$ -H),  $ddq$  4.62 ( $J = 10, 1, 1$ ) (6-H);  $dddd$  2.65 (7-H) ( $J = 10, 10, 3, 3$ );  $dd$  3.61 (1 $\alpha$ -H) ( $J = 10, 4$ ),  $s(br)$  1.85 (15-H),  $s$  1.19 (14-H). 20 mg **33** wurden wie oben acetyliert. Nach DC(Ether) erhielt man 20 mg **34**, zähes farbloses Öl, IR:  $\gamma$ -Lacton 1783; OAc 1750  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+ m/e$  348 (0.1%);  $-\text{AcOH}$ ,  $-\text{Keten}$  246.126(100) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$  246.126); 246 –  $^t\text{Me}$  231(25); 231 –  $\text{H}_2\text{O}$  213(16);  $\text{MeCO}^+$  43(79).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+26.7} \quad \frac{578}{+29.6} \quad \frac{546}{+33.0} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+54.9} \quad (c = 1.0).$$

CD:  $\Delta\epsilon_{220} - 22.79$ .

**Anerkennung**—Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal, danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

## LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1595 (dort weitere Lit.).
2. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London and New York.
3. Holub, M., Herout, V. und Sorm, F. (1955) *Cesk. Farm.* **4**, 129.
4. Barton, P. H. R. und Nickon, A. (1954) *J. Chem. Soc. (London)* 4665.
5. Heywood, V. H. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. und Turner, B. L., eds.). Academic Press, London.
6. Higgs, M. D. und Faulkner, D. J. (1978) *J. Org. Chem.* **43**, 3454 (dort weitere Lit.); Bohlmann, F., Jakupovic, J. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 2034 (dort weitere Lit.).