

NEUE ELEMANOLIDE UND GUAJANOLIDE AUS *ZINNIA*-ARTEN*

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, Department of Botany, Washington, DC 20560, U.S.A.

(Eingegangen am 8 Januar 1979)

Key Word Index—*Zinnia multiflora*; *Z. peruviana*; *Z. acerosa*; Compositae; new elemanolides; new guaianolides; sesquiterpene lactones.**Abstract**—The investigation of three *Zinnia* species afforded thirteen new elemanolides. Though these compounds could be separated only in part, the spectroscopic data clearly indicate the proposed structures. Furthermore, four new guaianolides were isolated. The chemotaxonomic situation is discussed briefly.

EINLEITUNG

Die Gattung *Zinnia* wird zusammen mit *Borrichia*, *Heliospopsis*, *Philactis* und *Sanvitalia* in die Subtribus Zinniinae der Tribus Heliantheae eingeordnet [1]. Die bisherigen Untersuchungen von Vertretern dieser Gattung haben neben dem weitverbreiteten Pentainen 17 [2] bisher nur einige Sesquiterpenlactone ergeben [3-5], die zur Gruppe der Elemanolide und Germacranolide gehören. Eine Art liefert auch zwei Guajanolide [3]. Vertreter der anderen Gattungen der Subtribus haben bisher keine Sesquiterpenlactone ergeben. Neben Acetylenverbindungen [2] findet man bei *Heliospopsis*-Arten Lignane [6, 7] und Isobutylamide [8]. Diese Gattung wird neuerdings (Revision der Tribus durch H. Robinson) zusammen mit *Echinacea* und *Spilanthes*, die ebenfalls derartige Amide enthalten, in die Subtribus Ecliptinae eingeordnet. Wir haben jetzt drei weitere Vertreter der Gattung *Zinnia* erstmals bzw. erneut untersucht. Wiederum isoliert man neben 4 neuen Guajanoliden mehrere Elemanolide, von denen bisher keines bekannt war.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

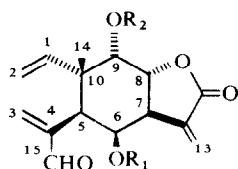
Die oberirdischen Teile der in Bolivien gesammelten *Z. multiflora* L. ergeben neben Germacren D (16) acht nur unvollständig trennbare Lactone. Durch wiederholte DC erhält man jedoch gewisse Anreicherungen, die eine Strukturaufklärung dieser Verbindungen ermöglichen. Wie die ¹H-NMR-Spektren zeigen, handelt es sich um Angelicate und α -Methylacrylate von Elemanoliden, wobei vier Methylenlactone jeweils eine mono-substituierte Vinylgruppe besitzen, die bei den anderen vier Lactonen epoxidiert vorliegt. Von diesen ist eines offensichtlich dem Zinaflorin II sehr ähnlich, das aus *Zinnia pauciflora* L. isoliert worden ist [4]. Jedoch sind die beobachteten Kopplungen nicht mit der angegebenen Konfiguration vereinbar. Da bei derartigen Methylen-

lactonen nur bei *trans*-Annelierung $J_{7,13} > 3$ beobachtet wird [9], liegen hier zweifellos auch 7,8-*trans*-Lactone vor. Die Kopplung von 4 Hz für $J_{5,6}$ spricht ebenso wie die kleine Kopplung für $J_{8,9}$ für eine axiale Stellung der O-Funktionen an C-6 und C-9. Alle Daten sprechen daher für das Vorliegen des Esters 7. Entsprechend kommt einem zweiten Lacton die Konstitution 8 zu. Alle ¹H-NMR-Signale sind weitgehend analog denen von 7 (s. Tabelle 2). Jedoch sind einige Signale geringfügig verschoben (5-, 6-, 9-, 13-, 14- und 15-H), was man auch in ähnlichen Fällen beobachtet [9]. Bei den beiden anderen Epoxiden handelt es sich offensichtlich um die isomeren Ester 9 und 10. Entsprechend beobachtet man charakteristische Verschiebungen der Signale für 3-, 6-, 9-, 13-, 14- und 15-H. Neben der üblichen starken Verschiebung der Signale für 6- und 9-H ist besonders die Verschiebung von 3-, 13- und 15-H für die Konstitutionszuordnung von Bedeutung. Wie in ähnlichen Fällen führt der Ersatz einer Estergruppe durch eine OH-Gruppe zu einer Tieffeldverschiebung der nachbarständigen Signale [9]. Die gleichen Argumente führen bei den Lactonen mit Vinylgruppe zu den Konstitutionen 1-4. Alle NMR-Daten entsprechen weitgehend denen von 7-10 (s. Tabelle 1). Nach Acetylierung des nicht völlig trennbaren Gemisches läßt sich das Acetat 5 weitgehend abtrennen, es enthält nur noch geringe Mengen an 6. Das ¹H-NMR-Spektrum von 5 bestätigt ebenfalls die Konstitution 1. Bemerkenswert ist jedoch, daß offensichtlich die Konformation verändert wird, da die Kopplungen $J_{7,13}$ stark verkleinert werden.

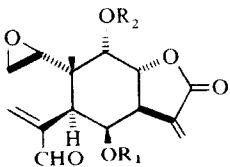
Die Isolierung von 1-4 neben 7-10 zeigt erneut, daß die formal durch Cope-Umlagerung entstehenden Elemanolide zweifellos echte Naturstoffe sind, denn 7-10 werden offensichtlich in der Zelle durch nachträgliche Epoxidierung von 1-4 gebildet. Wir möchten den Grundkörper von 1-4 ohne Funktionen an C-6 und C-9 Zinna-mulfiflorid und entsprechend den von 7-10 Epoxyzinna-mulfiflorid nennen.

Die Wurzeln enthalten neben dem auch aus anderen *Zinnia*-Arten isolierten weitverbreiteten Pentainen 17 ein weiteres Lacton, bei dem es sich offensichtlich um das Guajanolid 18 handelt. Die ¹H-NMR-Daten zeigen klar,

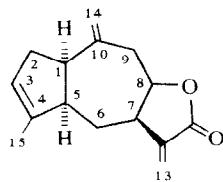
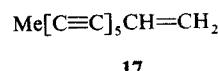
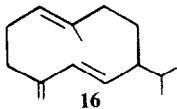
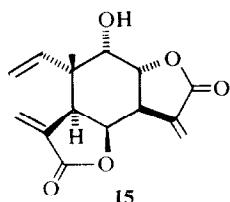
215. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 214. Mitt.: Bohlmann, F., Knoll, K.-H. und El-Emary, N. A. (1979) *Phytochemistry* 18, 1231.



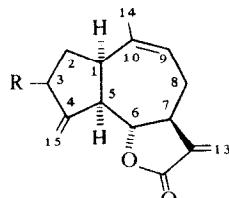
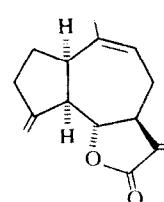
	1	2	3	4	5	6
R_1	Ang	Meacr	H	H	Ang	Ac



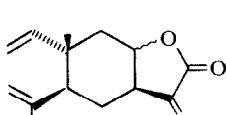
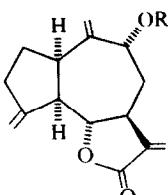
	7	8	9	10	11	12	13	14
R_1	Ang	Meacr	H	H	Mebu	iBu	H	H



18

19 R = OSen [10]
20 R = OAng

21 [14]

22 (8 α -H) [13] 23 (8 β -H) [13]24 R = Sen
25 R = Ang

daß ein 7,8-Lacton vorliegt (s. Tabelle 3). Doppelresonanz-Experimente bestätigen weiterhin die angegebene Konfiguration. Modellbetrachtungen zeigen, daß die beobachteten Kopplungen nicht mit einem Lacton mit 5 β -H vereinbar sind. Auch das Vorliegen eines 7,8-cis-Lactons ergibt sich aus den beobachteten Kopplungen. Insbesondere sind die Kopplungen $J_{8,9\alpha}$ und $J_{8,9\beta}$ nicht mit einem *trans*-Lacton vereinbar. 18 möchten wir Zinolid nennen. Schließlich isoliert man noch neben dem

bereits bekannten Seneciosäureester 19 [10] das Angelicat 20, dessen ¹H-NMR-Daten praktisch denen von 19 entsprechen.

Zinnia acerosa DC. ist bereits früher untersucht worden [3]. Neben Zaluzanin C und D wurden die Elemanolide Zinarosin und Dihydrozinarosindiacetat isoliert. Eine erneute Untersuchung in Arizona gesammelter oberirdischer Teile ergibt andere Lactone, bei denen es sich aber wiederum um Elemanolide handelt. Das un-

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von 1–6 und 15 (270 MHz, CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

	1	2	3	4	5	6	15
1-H		<i>dd</i> 5.90		<i>dd</i> 5.90		<i>dd</i> 5.89	<i>dd</i> 6.15
2c-H		<i>d(br)</i> 5.13		<i>d(br)</i> 5.13		<i>d(br)</i> 5.04	<i>d</i> 5.29
2t-H		<i>d(br)</i> 5.01		<i>d(br)</i> 5.04		<i>d(br)</i> 4.95	<i>d</i> 5.12
3-H		<i>s(br)</i> 6.52		<i>s(br)</i> 6.77		<i>s(br)</i> 6.78	<i>s(br)</i> 6.58
3'-H		<i>s(br)</i> 6.16		<i>s(br)</i> 6.21		<i>s(br)</i> 6.19	<i>s(br)</i> 6.21
5 α -H	<i>d</i> 3.75		<i>d</i> 3.73		<i>d</i> 3.74		<i>ddd</i> 3.47
6 α -H	<i>dd</i> 5.38		<i>dd</i> 5.36		<i>m</i> 4.51		<i>dd</i> 4.91
7 α -H	<i>dddd</i> 3.41		<i>dddd</i> 3.43		<i>m</i> 3.45		<i>dddd</i> 3.56
8 α -H	<i>dd</i> 4.91		<i>dd</i> 4.905		<i>dd</i> 4.90		<i>dd</i> 4.88
9 α -H		<i>dd</i> 3.84			<i>m</i> 5.04		<i>dd</i> 3.95
13-H		<i>d</i> 6.34			<i>d</i> 6.57		<i>d</i> 6.37
13'-H	<i>d</i> 5.81		<i>d</i> 5.79		<i>d</i> 5.91	<i>s(br)</i> 6.60 <i>s(br)</i> 5.89	<i>d</i> 5.83
14-H	<i>s</i> 1.33		<i>s</i> 1.35	<i>s</i> 1.37		<i>s</i> 1.38	<i>s</i> 1.41
15-H	<i>s</i> 9.39		<i>s</i> 9.38		<i>s</i> 9.31		<i>s</i> 9.39
OCOR	<i>qq</i> 6.29		<i>s(br)</i> 6.13	<i>qq</i> 6.22		<i>s(br)</i> 6.15	<i>qq</i> 6.22
	<i>dq</i> 2.01		<i>s(br)</i> 5.69	<i>dq</i> 2.05		<i>s(br)</i> 5.75	<i>dq</i> 2.01
	<i>dq</i> 1.93		<i>s(br)</i> 1.97	<i>dq</i> 1.93		<i>s(br)</i> 1.97	<i>dq</i> 1.94

* $J_{7,9} = J_{8,9} = 2$.† In C_6D_6 : *qq* 5.72, *dq* 1.97, *dq* 1.80.J(Hz): bei 1–6: 1,2c = 11; 1,2t = 17; 5,6 = 6,7 = 4; 7,8 = 8; 8,9 = 2.5; 7,13 = 3.4; 7,13' = 3 (bei 5/6 < 1); bei 15: 1,2c = 11; 1,2t = 17; 3,5 α = 2; 3',5 α = 1.6; 5 α ,6 α = 7.5; 6 α ,7 α = 3.5; 7 α ,8 α = 9; 7 α ,13 = 3.5; 7 α ,13' = 3; 8 α ,9 α = 9 α , OH = 3.7.Tabelle 2. ^1H -NMR-Daten von 7–12

	7	8	9	10	11	12
1-H		<i>dd</i> 3.10		<i>dd</i> 3.12		<i>dd</i> 3.08
2-H		<i>m</i> 2.63		<i>dd</i> 2.53		<i>m</i> 2.63
2'-H				<i>dd</i> 2.46		
3-H		<i>s(br)</i> 6.63		<i>s(br)</i> 6.77		<i>s(br)</i> 6.63†
3'-H		<i>d</i> 6.25*		<i>s(br)</i> 6.21		<i>s(br)</i> 6.26†
5 α -H	<i>d</i> 3.89		<i>d</i> 3.87		<i>d</i> 3.88	<i>d</i> 3.83
6 α -H	<i>dd</i> 5.45		<i>dd</i> 5.43		<i>dd</i> 4.59	
7 α -H	<i>dddd</i> 3.43		<i>dddd</i> 3.41		<i>m</i> 3.45	<i>dd</i> 5.34
8 α -H		<i>dd</i> 4.90		<i>dd</i> 4.90		<i>dd</i> 3.35†
9 α -H	<i>dd</i> 4.05		<i>dd</i> 4.03		<i>dd</i> 5.03	<i>dd</i> 4.88
13-H		<i>d</i> 6.31			<i>d</i> 5.68	<i>dd(br)</i> 4.02
13'-H	<i>d</i> 5.74		<i>d</i> 5.70		<i>d</i> 5.91	<i>d</i> 6.30
14-H	<i>s</i> 1.04		<i>s</i> 1.02		<i>s</i> 1.09	<i>d</i> 5.70†
15-H	<i>s</i> 9.47		<i>s</i> 9.46		<i>s</i> 9.36	<i>s</i> 1.08
OH	—	—	—	—	—	<i>s</i> 9.47†
OCOR	<i>qq</i> 6.20		<i>s(br)</i> 6.12	<i>qq</i> 6.26		<i>tq</i> 2.38
	<i>dq</i> 2.01		<i>dq</i> 5.70	<i>dq</i> 2.05		<i>ddq</i> 1.70
	<i>dq</i> 1.93		<i>s(br)</i> 1.97	<i>dq</i> 1.93		<i>ddq</i> 1.47
						<i>t</i> 0.91
						<i>d</i> 1.18

* $J_{3,3'} = 1$.† In C_6D_6 : 3'-H *s(br)* 5.44 und 5.42; 5 α -H *d* 3.93 und 3.92; 7 α -H *dddd* 3.07 und 2.99; 13'-H *d* 5.39 und 5.40; 14-H *s* 0.66 und 0.64; 15-H *s* 9.07 und 9.06. OCOR: J(Hz): OAng: 3',4' = 7; 3',5' = 4',5' = 1.5; OMeAcr: 3',4' = 3',3' = 1.2; OMebu: 2',3' = 2',5' = 3',4' = 7; 3',3' = 14; OiBu: 2',3' = 2',4' = 7.

J(Hz): 1,2 = 4; 5,6 = 6,7 = 4; 7,8 = 8; 7,13 = 3.5; 7,13' = 3; 8,9 = 2.5; 9,OH = 3.5

polarste Lacton besitzt offensichtlich die Konstitution **15**. Eingehende ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen (s. Tabelle 1) zeigen eindeutig, daß ein Dilacton vorliegt, bei dem der zweite Lactonring *cis*-anneliert sein muß. Wie Modell-Betrachtungen zeigen, sind die beobachteten Kopplungen nur mit dieser Anordnung vereinbar. Da die Kopplung $J_{6,7}$ nur 3.5 Hz beträgt, ist weiterhin eine *cis*-Stellung der Wasserstoffe an C-6 und C-7

anzunehmen, so daß für **15** die gleichen Konfigurationen wie bei **1** bzw. **11** (s.u.) angenommen werden müssen. Bemerkenswert ist jedoch, daß die CD-Kurve bei **15** entgegengesetzte Cotton-Effekte zeigt wie die bei **11**. Modellbetrachtungen lassen vermuten, daß bei **15** der 6-Ring evtl. in einer Boot-Form vorliegt. Entsprechend ist bei **15** die Kopplung $J_{8,9}$ im Vergleich zu der bei **1–4** etwas größer. Außerdem liegt das Signal für 5 α -H bei **15**

Tabelle 3. ^1H -NMR-Daten von **18**, **20**, **21**, **24** und **25** (270 MHz)

	18 (CDCl_3)	20 (CDCl_3)	21 (CDCl_3)	C_6D_6	24 (CDCl_3)	25 (CDCl_3)
1 α -H	<i>ddd</i> (<i>br</i>) 3.15	<i>ddd</i> 2.95	<i>m</i> 2.65	<i>m</i> 2.35		<i>ddd</i> 3.24
2 α -H	<i>dddq</i> 2.21		<i>dddd</i> 1.57	<i>dddd</i> 1.18		<i>m</i> 1.88
2 β -H	<i>dddq</i> 2.38		<i>dddd</i> 2.18	<i>dddd</i> 1.75		<i>m</i> 2.02
3 α -H	{ <i>s</i> (<i>br</i>) 5.35	<i>dddd</i> 5.62	<i>ddddd</i> 2.39	{ <i>m</i> 2.35–2.0	<i>dd</i> (<i>br</i>) 2.55	
3 β -H						<i>m</i> 2.02
5 α -H	<i>ddd</i> (<i>br</i>) 2.44	<i>m</i> 2.3	<i>m</i> 2.65	<i>m</i> 2.15	<i>dd</i> (<i>br</i>) 2.93	
6 α -H	<i>ddd</i> 1.49					
6 β -H	<i>ddd</i> 1.67	<i>dd</i> 4.08	<i>dd</i> 3.94	<i>dd</i> 3.37	<i>dd</i> 3.94	
7 α -H	<i>dddd</i> 3.03	<i>dddd</i> 2.87	<i>dddd</i> 2.70	<i>m</i> 2.30		<i>ddddd</i> 3.13
8 α -H	<i>ddd</i> 4.55		<i>dd</i> (<i>br</i>) 2.02	<i>dd</i> (<i>br</i>) 1.42	<i>ddd</i> 1.69	
8 β -H	—		<i>m</i> 2.55	<i>dd</i> (<i>br</i>) 1.95	<i>ddd</i> 2.40	
9 α -H	{ <i>d</i> (<i>br</i>) 2.65	{ <i>m</i> 2.2–2.5	{ <i>ddq</i> 5.54	{ <i>ddq</i> 5.18	<i>dd</i> 5.56	
9 β -H						<i>dd</i> 5.63
13-H	<i>d</i> 6.23	<i>d</i> 6.23	<i>d</i> 6.19	<i>d</i> 6.09	<i>d</i> 6.25	
13'-H	<i>d</i> 5.63	<i>d</i> 5.51	<i>d</i> 5.47	<i>d</i> 4.85	<i>d</i> 5.49	
14-H	<i>ddd</i> 5.00	<i>s</i> (<i>br</i>) 4.97	{ <i>ddd</i> 1.84	{ <i>ddd</i> 1.56	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.18	
14'-H	<i>ddd</i> 4.93	<i>s</i> (<i>br</i>) 4.95			<i>s</i> (<i>br</i>) 4.97	
15-H	{ <i>ddd</i> 1.70	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.48	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.21	<i>dddd</i> 5.33	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.28	
15'-H		<i>s</i> (<i>br</i>) 5.31	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.04	<i>dddd</i> 5.05	<i>s</i> (<i>br</i>) 5.10	

J(Hz): bei **18**: 1,2 α = 1,2 β = 8.5; 2 α ,2 β = 16; 2 α ,3 = 2.5; 2 β ,3 = 2; 2,15 = 1.5; 5 α ,6 α = 3; 5 α ,6 β = 11.5; 6 α ,6 β = 15; 6 α ,7 α = 3; 6 β ,7 α = 11.5; 7 α ,8 α = 7; 8 α ,9 α = 8 α ,9 β = 7; 7,13 = 2; 7,13' = 1.8; bei **20**: 1 α ,2 α = 1 α ,2 β = 1 α ,5 α ~ 7.5; 2 α ,3 α = 2 β ,2 α = 8; 3 α ,15 = 2; 5 α ,6 β = 6 β ,7 α = 9; 7 α ,8 α = 9; 7,13 = 3.5; 7,13' = 3.1; OAng: *qq* 6.11; *dq* 2.02; *dq* 1.92 ($J_{3,4}$ = 7; $J_{3,5}$ = $J_{4,5}$ = 1); bei **21**: 1 α ,2 α = 10; 1 α ,2 β = 3; 2 α ,3 α ~ 9; 2 α ,3 β = 9; 2 α ,2 β = 12; 2 α ,15 = 2 α ,15' = 2 β ,15' = 1.5–2; 2 β ,3 α ~ 9; 2 β ,3 β = 7; 3 α ,3 β = 17; 5 α ,6 β = 10; 5,15 ~ 1.5; 6 β ,7 α = 9; 7 α ,8 α = 12; 7 α ,8 β = 3; 7,13 = 3.5; 7,13' = 3; 8 α ,8 β = 16.5; 8 α ,9 = 8; 8 β ,9 = 2; 8,14 = 9,14 = 1; bei **24/25**: 1 α ,2 α = 4; 1 α ,2 β = 1 α ,5 α = 8; 2 α ,3 = 2 β ,3 = 8; 5 α ,6 β = 6 β ,7 α = 9.5; 7 α ,8 α ~ 3; 7 α ,8 β ~ 10; 7 α ,13 = 3.5; 7 α ,13' = 3; 8 α ,8 β = 13; 8 α ,9 β = 8 β ,9 β = 3.5 [OSEN: *qq* 5.73, *d* 2.19, *s*(*br*) 1.93 (J = 1); OANG: *qq* 6.14, *dq* 2.02, *s*(*br*) 1.93 (J = 7.15)].

etwas höher als das bei **1–4**, da es nicht mehr in den Deshielding-bereich von 9 α -OH gelangt. Dafür liegt das Signal für 1-H bei **15** tiefer als bei **1–4**, da jetzt dieses in den Deshieldingbereich der OH-Gruppe gelangt. Für die unterschiedlichen Cotton-Effekte ist jedoch evtl. auch der zweite Lactonring von Bedeutung. **15** möchten wir Zinniadilacton nennen.

Im Anschluß an **15** eluiert man zwei weitere Elemanolide, denen offensichtlich die Konstitution **11** und **12** zukommen, da die ^1H -NMR-Daten (s. Tabelle 2) weitgehend denen von **7–10** entsprechen. Durch mehrfache DC lassen sich die beiden Ester trennen, sie enthalten jedoch offensichtlich noch geringe Mengen der isomeren Ester **13** und **14**, wie aus den zusätzlichen Signalen zu entnehmen ist, die denen von **9** und **10** entsprechen (CHO s 9.36; 14-H s 1.08; 3-H s(*br*) 6.76; 3-H s(*br*) 6.22). Der Anteil beträgt nur ca 10 %. **11** läßt sich jedoch durch Kristallisation von **13** abtrennen.

Die Wurzeln liefern Spuren von **17** und neben **19**, **22** und **23** ein weiteres Sesquiterpenlacton, dem nach den spektroskopischen Daten die Konstitution **21** zukommen muß (s. Tabelle 3). Systematische Doppelresonanz-Experimente sichern die angegebene Konfiguration. Das Vorliegen eines 6,7-*trans*-Methylenlactons ergibt sich aus den beobachteten Kopplungen für $J_{5,6}$, $J_{6,7}$ und $J_{7,13}$. Die Stellung der Methylengruppe an C-4 folgt aus den Kopplungen der Vinylprotonen mit 3-H, da diese Signale, wie Doppelresonanz-Experimente zeigen, nicht den Protonen an C-9 zugeordnet werden können. Modellbetrachtungen zeigen weiterhin, daß die beobachteten Kopplungen für 2-H am besten mit einer *cis*-Annellierung von 5- und 7-Ring vereinbar sind. Es

handelt sich also um das bekannte Eremanthin [14]. Schließlich isoliert man noch in kleiner Menge zwei nicht getrennte Lactone, bei denen es sich nach den ^1H -NMR-Daten (s. Tabelle 3) um die Cyclocostunolid-Derivate **24** und **25** handelt. Systematische Doppelresonanz-Experimente erlauben eine eindeutige Zuordnung aller Signale und Kopplungskonstanten, so daß auch die Konfiguration eindeutig festgelegt werden konnte. Die 9 α -Stellung der Esterreste führt außerdem zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung der Signale für 1-, 5- und 7-H, da diese Wasserstoffe in den Deshielding-Bereich der Esterreste gelangen. Die geringen Unterschiede in den Signallagen für die Protonen an C-8, C-9, C-13 und C-14 sind charakteristisch für den etwas unterschiedlichen Einfluß der Natur des betreffenden ungesättigten Esters.

Eine zweite Probe von *Z. peruviana* (L.) L., die in Natal gesammelt wurde, ergibt bemerkenswerterweise weitgehend die gleichen Inhaltsstoffe. Die Wurzeln enthalten ebenfalls **19** und **20**, während die oberirdischen Teile neben **16 1–4** und **7–10** liefern. Es fehlt also gegenüber der bolivianischen Probe nur **18**.

Offensichtlich liegen wirklich drei verschiedene Arten vor, wobei offen ist, welche mit *Z. pauciflora* identisch ist. Die untersuchten *Zinnia* Arten sollen nach dem Index Kewensis mit *Z. pauciflora* L. identisch sein. Die Inhaltsstoffe sind jedoch unterschiedlich, wenngleich sie vom Typ her sehr ähnlich sind. Neuerdings ist für die eine Art wieder der Name *Z. peruviana* (L.) L. eingeführt [11]. Das Vorkommen der Elemanolide ist offenbar chemotaxonomisch von Bedeutung, da derartige Lactone, die jetzt bereits aus drei *Zinnia*-Arten isoliert wurden, bisher nicht aus anderen Pflanzen isoliert worden

sind. Die isolierten Guajanolide sind weniger charakteristisch, da sie sehr weit verbreitet sind.

Offen ist vielleicht auch, ob die in die Subtribus Zinniinae eingeordneten Gattungen nahe verwandt sind, da die bisherigen Ergebnisse über die Inhaltsstoffe dafür keine Anhaltspunkte erkennen lassen. Jedoch muß zweifellos noch mehr Material untersucht werden, bevor hier endgültige Aussagen gemacht werden können.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 bzw. CDCl_3 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 ; CD: Dichrographe Mark III, R. J., Acetonitril. Die lufttrockenen zerkleinerteren Pflanzenteile extrahierte man mit Ether-Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt.-St. II), wobei die Extrakte oberirdische Teile vorher durch Digerieren mit Methanol von gesättigten langkettigen Kohlenwasserstoffen befreit wurden. Die einzelnen Fraktionen trennte man weiter durch mehrfache DC (Si gel GF 254). Bereits bekannte Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Daten mit denen von authentischem Material.

Zinnia multiflora L. (Herbar Nr. RMK 7421, in Bolivien gesammelt). 70 g oberirdische Teile lieferten 20 mg **16**, 15 mg **1-4** (Ether-Petrol, 3:1) (ca 4:3:1:1) und 15 mg **7-10** (Ether-Petrol, 3:1 und CH_2Cl_2 -Ether, 4:1) (ca 4:3:1:1), während 25 g Wurzeln ca 0.1 mg **17**, 1 mg **19**, 1 mg **20** (Ether-Petrol, 1:2) und 17 mg **18** (Ether-Petrol, 1:2) ergaben.

Zinnia peruviana (L.) L. (Herbar Nr. 77/1, in Natal gesammelt). 30 g oberirdische Teile lieferten 5 mg **16**, 30 mg **1-4** (ca 5:4:1:1) und 20 mg **4-7** (ca 4:5:1:1), während 5 g Wurzeln je 1 mg **19** und **20** ergaben.

Zinnia acerosa (DC.) A. Gray (Herbar Nr. RMK 7725, in Arizona gesammelt). 500 g oberirdische Teile lieferten 20 mg **15** (Ether-Petrol, 3:1) und je 20 mg **11** und **12** (jeweils ca 2 mg **13** bzw. **14** enthaltend) (Ether-Petrol, 3:1), während 50 g Wurzeln ca 0.1 mg **17**, 20 mg **21**, 3 mg **19**, 2 mg **22**, 2 mg **23** sowie je 2 mg **24** und **25** ($\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_6$, 1:1).

6β -Angeloyl- bzw. [2-methylacryloyloxy]- 9α -hydroxy-zinamultiflorid (1 und 2) und 9α -Angeloyloxy- bzw. [2-methylacryloyloxy]- 6β -hydroxyzinamultiflorid (3 und 4). Nicht getrenntes, zähes Öl, IR cm^{-1} : OH 3610; $\text{CH}=\text{CH}_2$ 3090, 920; Lacton 1775; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1640; CHO 2700, 1700. MS: M^+ m/e 360 (0.3%) und 346 (0.1); $-\text{RCO}_2\text{H}$ 260.105 (5) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ 260.105); 260 $-\text{Me}$ 245 (2); 260 $-\text{H}_2\text{O}$ 242 (3); 260 $-\text{CHO}$ 231 (5); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$ 69 (45); 83 $-\text{CO}$ 55 (51); 69 $-\text{CO}$ 41 (30). 10 mg **1-4** in 1 ml CHCl_3 versetzte man mit 10 mg 4-Pyrrolidinopyridin [12] und 0.1 ml Ac_2O , erwärmte 30 min zum Sieden und trennte das Reaktionsgemisch durch DC (Ether-Petrol, 1:1). Man erhielt 5 mg **5**, das noch ca 10% **6** enthielt, farbloses Öl, IR cm^{-1} : Lacton 1775; OAc 1745, 1230; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1725, 1650; CHO 2700, 1705 ($^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 1).

6β -Angeloyloxy- bzw. [2-methylacryloyloxy]- 9α -hydroxy-epoxy-zinamultiflorid (7 und 8) und 9α -Angeloyloxy- bzw. [2-methylacryloyloxy]- 6β -hydroxy-epoxyzinamultiflorid (9 und 10). Nicht getrenntes, zähes Öl, IR cm^{-1} : OH 3620; Lacton 1780; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1645; CHO 2720, 1700. MS: M^+ m/e 376.152 (0.2%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_7$, 376.152) und 362 (0.1); $-\text{RCO}_2\text{H}$ 276.100 (2) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$, 276.100); 276 $-\text{Me}$ 261 (1); 276 $-\text{H}_2\text{O}$ 258 (0.6); 276 $-\text{CHO}$ 247 (1.2); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$ 69 (84); 83 $-\text{CO}$ 55 (54); 69 $-\text{CO}$ 41 (70).

6β -[2-Methylbutyryloxy]- 9α -hydroxy-epoxyzinamultiflorid (11). Farblose Kristalle aus Ether, Schmp. 166°. IR cm^{-1} : OH 3620; Lacton 1780; CO_2R 1740; CHO 2710, 1705. MS: M^+ m/e -; (Cl, Isobutan als Stoßgas 378 + H^+ ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_7$);

- $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ 276.100 (15%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$ 276.100); - Me 261 (6); 276 $-\text{H}_2\text{O}$ 258 (5); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 85 (87); 85 - CO 57 (100). CD: $\epsilon_{250} -0.42$; $\epsilon_{225} -1.9$; $\epsilon_{204} +32.9$. 6β -Isobutyryloxy- 9α -hydroxy-epoxyzinamultiflorid (12). Zähes, farbloses Öl, ca 10% **14** enthaltend, IR cm^{-1} : OH 3620; Lacton 1780; CO_2R 1740; CHO 2720, 1705. MS: M^+ m/e -; (Cl, Isobutan als Stoßgas: $\text{M}^+ + \text{H}^+$ 365 ($\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7$); - $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 276.100 (11%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$ 276.100); 276 $-\text{H}_2\text{O}$ 258 (5); $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$ 71 (83); 71 - CO 43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+51.8} \frac{578}{+53.8} \frac{546}{+61.7} \frac{436 \text{ nm}}{+106.3} (c = 1.15).$$

Zinniadilacton (15). Farblose Kristalle aus Ether, Schmp 174°, IR cm^{-1} : OH 3620; Lacton 1765, 1670. MS: M^+ m/e 276.100 (2%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$ 276.100); - Me 261 (2); - H_2O 258 (3); C_4H_7^+ 55 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-52.1} \frac{578}{-54.6} \frac{546}{-63.6} \frac{436 \text{ nm}}{-116.8} (c = 0.28).$$

CD: $\epsilon_{253} +1.1$; $\epsilon_{206} -21.9$.

Ziniolid (18). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : Lacton 1775; $\text{C}=\text{CH}_2$ 3090, 3050, 1665, 910. MS: M^+ m/e 230.131 (21%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 230.131); - Me 215 (6); - CO 202 (44); C_9H_{11} 119 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+140.2} \frac{578}{+147.0} \frac{546}{+169.6} \frac{436 \text{ nm}}{+315.3} (c = 1.64).$$

Zaluzanin-C-angelicat (20). Farbloses, nicht frei von **19** erhaltenes Öl, IR cm^{-1} : Lacton 1780; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720; $\text{C}=\text{C}$ 1660, 910. MS: M^+ m/e 328.167 (3%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 328.167); - $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 245 (40); - $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2^+$ 229 (21); - $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 228 (11); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); 83 - CO 57 (72).

9 α -Senecionyloxy- bzw. angeloyloxy-cyclocutinolid (24 und 25). Nicht getrenntes farbloses Öl, IR cm^{-1} : Lacton 1780; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1725; $\text{C}=\text{C}$ 1660. MS: M^+ m/e 328.167 (1%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 328.167); - $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 228 (4); 228 - Me 213 (2); 228 - CO 200 (2); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

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

LITERATUR

1. Stuessy, T. F. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. und Turner, B. L., eds.) S. 621. Academic Press, London.
2. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
3. Romo, J., Romo de Vivar, A., Ortega, A., Diaz, E. und Casino, M. (1971) *Rev. Latinoam. Quim.* **2**, 24.
4. Quijano, L., Ortega, A., Rios, T. und Romo de Vivar, A. (1975) *Rev. Latinoam. Quim.* **6**, 94.
5. Kiesel, W. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1059.
6. Burden, R. S., Crombie, L. und Whitney, D. A. (1968) *Tetrahedron Letters* 1035.
7. Bohlmann, F., Lonitz, M. und Knoll, K. H. (1978) *Phytochemistry* **17**, 330.
8. Jacobsen, M. (1957) *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 356.
9. Yoshioka, H., Mabry, T. J. und Timmermann, B. N. (1973) *Sesquiterpene Lactones*. University of Tokyo Press.
10. Kiesel, W. (1975) *Pol. J. Pharmacol. Pharm.* **27**, 461.
11. Wild, H. (1967) *Kirkia* **6**, 54.

12. Höfle, G. und Steglich, W. (1972) *Synthesis* 619.
13. Bohlmann, F. und Dutta, L. (1979) *Phytochemistry* **18**, 847.
14. Mathur, S. B., Hiremath, S. V., Kulkarni, G. H., Kelkar, G. R. und Bhattacharyya, S. C. (1965) *Tetrahedron* **21**, 3575.