

NEUE LABDAN-DERIVATE AUS *GUTIERREZIA*-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, Washington, DC 20560, U.S.A.

(Eingegangen am 6 Februar 1979)

Key Word Index—*Gutierrezia lucida*; *G. sarothrae*; *G. mandonii*; Compositae; diterpene acids; labdane derivatives.

Abstract—The aerial parts of *Gutierrezia lucida* afforded three new diterpenic acids, all closely related to agathic acid and those of *G. mandonii* also three diterpenic acids, which again are labdane derivatives. The structures were elucidated by spectroscopic methods and some chemical transformations. The roots of these species and of a further one only contain triterpenes and no acetylenes. The chemotaxonomic situation is briefly discussed.

EINLEITUNG

Die amerikanische Gattung *Gutierrezia* (Tribus Astereae, Compositae) ist bisher chemisch noch wenig untersucht. Lediglich aus *G. dracunculoides* ist ein Clerodan-Derivat isoliert worden [1], und einige Arten enthalten Acetylenverbindungen, vom gleichen Typ wie die aus anderen Gattungen der Tribus isolierten [2]. Das gilt auch für die nahe verwandte Gattung *Xanthocephalum* [2]. Wir haben jetzt einige weitere Vertreter näher untersucht.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die oberirdischen Teile von *G. lucida* enthalten in relativ hoher Konzentration drei Diterpensäuren, denen aufgrund der spektroskopischen Daten die Konstitutionen **1**, **3** und **5** zukommen dürften. **1** und **3** sind jedoch nicht trennbar. Auch die nach Veresterung mit Diazomethan erhaltenen Methylester ließen sich selbst an Silbernitrat-imprägniertem Si gel nicht völlig trennen. Jedoch sind die Gemische mit unterschiedlicher Konzentration der beiden Ester im ¹H-NMR-Spektrum eindeutig interpretierbar (s. Tabelle 1). Die optische Rotation spricht für ein Labden-Derivat vom Typ der Agathensäure [3] und die IR-Bande bei 1155 cm⁻¹ [4], ebenso wie die Lage des NMR-Signals der 10-Methylgruppe, sprechen eindeutig für eine axiale Carboxylgruppe an C-4. Bei **5** bzw. **6** ist das Vorliegen eines entsprechenden 16-Lactons klar aus den NMR-Daten zu entnehmen (s. Tabelle 1).

Die Wurzeln enthalten keine Acetylenverbindungen und ergeben nur Spuren nicht identifizierter Triterpene.

Die oberirdischen Teile von *G. mandonii* enthalten neben Germacren D (**20**) ebenfalls Diterpensäuren, die jedoch nicht trennbar waren. Auch nach Überführung in die Methylester ist keine Reindarstellung der offensichtlich vorhandenen drei Ester möglich. Die alkalische Verseifung liefert jedoch neben 2-Methylbuttersäure,

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von **2**, **4** und **6** (270 MHz, TMS als innerer Standard, CDCl₃)

| | 2 | 4 | 6 |
|--------------------|------------------|------------------|------------|
| 1α-H | ddd 1.06 | | ddd 1.07 |
| 3α-H | ddd 1.01 | | ddd 1.02 |
| 3β-H | d(br) 2.16 | | d(br) 2.16 |
| 5α-H | dd 1.41 | | dd 1.42 |
| 6α-H | m 2.16 | | m 2.18 |
| 6β-H | d(br) 1.90 | | m 1.89 |
| 7-H | d(br) 5.42 | d(br) 5.39 | d(br) 5.47 |
| 9α-H | | | |
| 11-H } | m 1.7–1.5 | | m 1.72 |
| 11'-H } | | | m 1.53 |
| 12-H } | m 2.37 | | ddd 2.62 |
| 12'-H } | | | ddd 2.40 |
| 14-H | s(br) 5.66 | d 2.31 | dt 5.86 |
| 16-H | d 2.18 | d 0.97 | s(br) 4.77 |
| 17-H | s(br) 1.70 | s(br) 1.67 | s(br) 1.70 |
| 18-H | s 0.63 | s 0.63 | s 0.65 |
| 20-H | s 1.19 | s 1.19 | s 1.20 |
| CO ₂ Me | s 3.79 s 3.75 | s 3.77 s 3.75 | s 3.66 |

J(Hz): bei **2** und **6**: 1α,2α = 3.5; 1α,2β = 1α,1β = 13; 2α,3α = 4; 2α,3β = 13; 6α,6β = 13; 6α,7 = 4; 11,12 = 11; 12, 12' = 16; 12,14 = 14.16 ~ 1; bei **4**: 13,14 = 4; 13,16 = 7.

Isobuttersäure und Isovaleriansäure eine einheitliche Hydroxycarbonsäure, die nach Veresterung mit Diazomethan und Acetylierung ein kristallisiertes Acetat liefert, während der Hydroxyester mit Pyridin-chlorochromat ein Keton der Summenformel C₂₁H₂₈O₄ ergibt. Beim Acetat, das kein Molekülion zeigt, beobachtet man entsprechend ein Fragment der Zusammensetzung C₂₂H₂₉O₄, das offensichtlich durch Abspaltung von Methoxyl gebildet wird. Obwohl die ¹H-NMR-

* 219. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 218. Mitt. Bohlmann, F. und Ziesche, J. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1489.

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **7**, **10** und **13–19**, CDCl_3 (270 MHz)

| | 7* | 10* | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
|---------------|--|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--|-------------------|-------------------------------------|
| 5 α -H | | <i>d</i> 1.56 | <i>d</i> 1.20 | <i>d</i> 1.19 | <i>d</i> 1.54 | <i>s</i> 2.12 | | | |
| 6 β -H | <i>d(br)</i> 5.65 | <i>d(br)</i> 5.61 | <i>d(br)</i> 4.42 | <i>d(br)</i> 4.39 | <i>ddd</i> 5.60 | --- | <i>d(br)</i> 4.29 | <i>m</i> 3.88 | <i>m</i> 3.93 |
| 7-H | <i>s(br)</i> 6.47 | <i>s(br)</i> 6.25 | <i>s(br)</i> 6.71 | <i>dd</i> 6.49 | <i>dd</i> 6.31 | <i>d</i> 6.29 | <i>s(br)</i> 5.70 | | |
| 9 α -H | <i>m</i> 2.19 | <i>m</i> 2.22 | <i>m</i> 2.15 | <i>dddd</i> 2.18 | <i>dddd</i> 2.22 | <i>dddd</i> 2.55 | <i>m</i> 1.95 | | |
| 11-H | <i>m</i> 1.75 | <i>m</i> 1.75 | <i>m</i> 1.7 | <i>m</i> 1.75 | <i>m</i> 1.76 | <i>m</i> 1.78 | <i>m</i> 1.67 | | |
| 11'-H | <i>m</i> 1.5 | <i>m</i> 1.5 | <i>m</i> 1.45 | <i>m</i> 1.5 | <i>m</i> 1.45 | <i>m</i> 1.5 | <i>m</i> 1.45 | | |
| 12-H | <i>ddd</i> 2.78 | <i>ddd</i> 2.76 | <i>ddd</i> 2.78 | <i>ddd</i> 2.75 | <i>ddd</i> 2.77 | <i>ddd</i> 2.78 | <i>ddd</i> 2.67 | <i>m</i> 2.32 | <i>m</i> 2.37 |
| 12'-H | <i>m</i> 2.37 | <i>ddd</i> 2.39 | <i>ddd</i> 2.40 | <i>ddd</i> 2.39 | <i>ddd</i> 2.39 | <i>ddd</i> 2.46 | <i>ddd</i> 2.42 | | |
| 14-H | <i>s(br)</i> 6.25 | <i>s(br)</i> 6.25 | <i>s(br)</i> 6.25 | <i>s(br)</i> 6.25 | <i>s(br)</i> 6.25 | <i>s(br)</i> 6.26 | <i>s(br)</i> 6.27 | <i>s(br)</i> 6.21 | <i>s(br)</i> 6.27 |
| 15-H | <i>s(br)</i> 7.32 | <i>dd</i> 7.33 | <i>s(br)</i> 7.32 | <i>dd</i> 7.33 | <i>dd</i> 7.33 | <i>dd</i> 7.35 | <i>dd</i> 7.35 | <i>dd</i> 7.33 | <i>dd</i> 7.35 |
| 16-H | <i>s(br)</i> 7.19 | <i>s(br)</i> 7.20 | <i>s(br)</i> 7.20 | <i>s(br)</i> 7.20 | <i>s(br)</i> 7.20 | <i>s(br)</i> 7.23 | <i>s(br)</i> 7.22 | <i>s(br)</i> 7.17 | <i>s(br)</i> 7.21 |
| 17-H | --- | --- | --- | --- | --- | --- | <i>d(br)</i> 4.21 <i>d(br)</i> 4.09 | --- | <i>d(br)</i> 3.75 <i>dd</i> 3.57 |
| 18-H | <i>s</i> 0.99 | <i>s</i> 1.08 | <i>s</i> 1.15 | <i>s</i> 1.16 | <i>s</i> 0.99 | <i>s</i> 1.18 | <i>s</i> 1.15 | <i>s</i> 1.16 | <i>s</i> 1.14 |
| 19-H | | | <i>s</i> 1.08 | <i>s</i> 1.09 | <i>s</i> 0.97 | <i>s</i> 1.11 | <i>s</i> 1.06 | <i>s</i> 1.02 | <i>s</i> 1.04 |
| 20-H | <i>s</i> 0.93 | <i>s</i> 0.93 | <i>s</i> 0.88 | <i>s</i> 0.88 | <i>s</i> 0.93 | <i>s</i> 0.92 | <i>s</i> 0.81 | <i>s</i> 0.84 | <i>s</i> 0.85 |
| OMe | --- | --- | --- | <i>s</i> 3.75 | <i>s</i> 3.73 | <i>s</i> 3.81 | --- | <i>s</i> 3.68 | --- |
| OAc | --- | --- | --- | --- | <i>s</i> 2.08 | --- | --- | --- | --- |
| OCOR | <i>m</i> 2.37 <i>m</i> 1.75 <i>m</i> 1.5 <i>t</i> 0.93 <i>d</i> 1.15 | <i>tq</i> 2.36 <i>m</i> 1.74 <i>m</i> 1.46 <i>t</i> 0.95 <i>d</i> 1.17 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |

J (Hz): 5 α ,6 β = 11; 6 β ,7 = 2.5; 6 β ,9 α = 2; 7,9 α = 2; 9,11 = 9,11' ~ 3; 11,12 = 11; 11',12 = 4; 11,12' = 6.5; 11',12' = 11; 12,12' = 15; 14,15 = 15,16 = 1.5; bei **17**: 17,17' = 13.

* Die Signale von **8** und **9** bzw. **11** und **12** entsprechen denen des 2-Methylbutyrats, lediglich für die unterschiedlichen Esterreste beobachtet man die zu erwartenden Signale (i Bu: *d* 1.18 (*J* = 7); iVal: *d* 1.07 (*J* = 7), die restlichen Signale werden überlagert).

Daten dafür sprechen, daß der Hydroxyester eine allylische OH-Gruppe besitzt (Kopplung des olefinischen Protons), ist die Verbindung nicht mit Mangandioxid oxydierbar. Zur Absicherung des Substitutionsmusters haben wir daher den Hydroxyester mit Alanat reduziert. Dabei erhält man jedoch neben dem erwarteten Diol eine entsprechende Dihydroverbindung und einen nunmehr nicht mehr konjugierten Hydroxyester. Offenbar liegt damit im Einklang mit den NMR-Daten (s.

Tabelle 2) die Gruppierung $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=\text{C CO}_2\text{Me}$ vor, bei der über die Hydroxygruppe durch Alanat die Doppelbindung oder direkt, die Estergruppe angegriffen wird. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen weiter, daß ein β -substituiertes Furan-Derivat vorliegt (s. Tabelle 2). Drei Methylsingulets und die Summenformeln lassen weiterhin erkennen, daß wahrscheinlich Labdan-Derivate vorliegen. Alle Daten sind somit gut vereinbar mit den Strukturen **7–9** für die Naturstoffe und entsprechend **10–19** für die dargestellten Derivate. Die angegebene Stereochemie wurde durch systematische Doppelresonanz-Experimente abgesichert, während auf die absolute Konfiguration lediglich aus Analogiegründen aus der optischen Rotation geschlossen wurde, die die der ebenfalls rechtsdrehenden Agathasäure mit bekannter Konfiguration entspricht und bisher bei allen Labdan-Derivaten aus der Tribus Astereae beobachtet wurde. Wir möchten die **7–9** zugrunde liegende Säure Gutierrezianolsäure nennen.

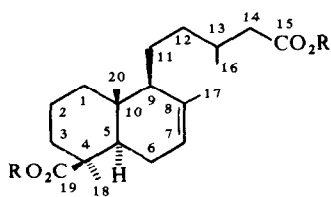
Bemerkenswert ist der Unterschied in den Massenspektren von **7–19** im Vergleich zu denen von **2** und **6**. Offensichtlich findet bei **7–19** eine McLafferty-Spaltung unter Bildung eines Äquivalents von Methylfuran (*m/e* 82 (100%)) statt (s. Schema), während bei **2** und **6** eine ähnliche Spaltung nur zu dem entsprechenden großen Bruchstück *m/e* 248 führt.

Die Wurzeln enthalten wiederum keine Acetylenverbindungen und ergaben nur Baccharisoxid (**21**) [5], das wir auch aus den Wurzeln von *G. sarothrae* isoliert haben.

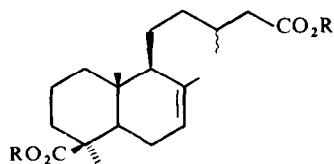
Überblickt man die bisher vorliegenden Ergebnisse über die Inhaltsstoffe der Gattung *Gutierrezia*, so fällt auf, daß hier offenbar Diterpensäuren vom Labdan-Typ als charakteristisch anzusehen sind. Diese kommen zwar auch in anderen Gattungen der Tribus Astereae vor, jedoch sind dort Clerodan-Derivate häufiger [6]. Allerdings scheinen sie auch für die nahe verwandte Gattung *Xanthocephalum* typisch zu sein. Hier findet man jedoch stets auch C_{10} -Acetylenverbindungen [7].

EXPERIMENTELLES

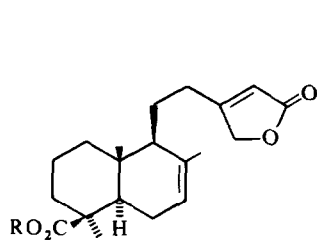
IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711; 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether-Petrol, 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II), wobei die der oberirdischen Teile zunächst



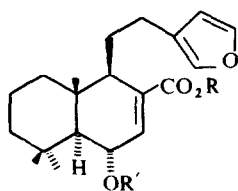
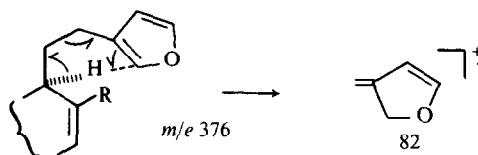
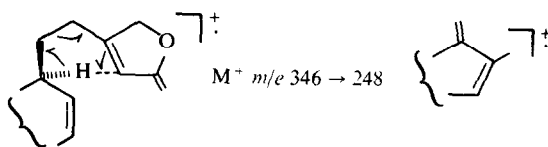
1 R = H
2 R = Me



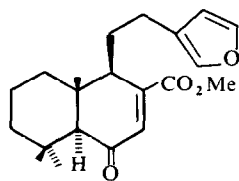
3 R = H
4 R = Me



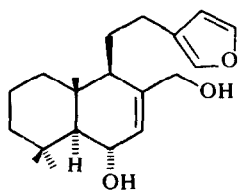
5 R = H
6 R = Me



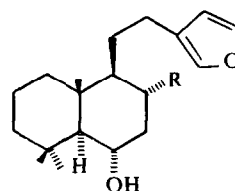
| | | | | | | | | |
|---------|-----|------|------|-----|------|----|----|----|
| 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 15 | 15 |
| R H | H | H | Me | Me | Me | H | Me | Me |
| R' Mebu | iBu | iVal | Mebu | iBu | iVal | H | H | Ac |



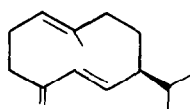
16



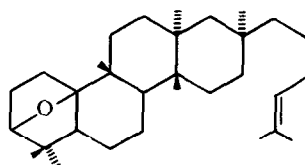
17



18 R = CO₂Me
19 R = CH₂OH



20




21



durch Digrieren mit MeOH von langkettigen gesättigten Kohlenwasserstoffen befreit wurden. Die einzelnen Fraktionen reinigte man weiter durch mehrfache DC (Si gel, GF 254). Bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der spektroskopischen Daten.

Gutierrezia lucida Greene (Herbar Nr. RMK 7721, in Arizona gesammelt). 100 g Wurzeln ergaben nur Spuren von nicht identifizierten Triterpenen, während 800 g oberirdische Teile ca 300 mg **1** (Ether-Petrol, 3:1), 50 mg **3** (Ether-Petrol, 3:1) und 500 mg **5** (Ether) lieferten. Die Säuren wurden zur Trennung mit Diazomethan in die Methylester übergeführt. Selbst nach mehrfacher DC liessen sich jedoch **2** und **4** nicht völlig trennen (auch AgNO₃-imprägniertes Si gel war nicht erfolgreicher).

Gutierrezia mandonii (Sch. Bip.) Solbrig (Herbar Nr. 7584, in Bolivien gesammelt). 60 g Wurzeln ergaben 30 mg **21** und 110 g oberirdische Teile 200 mg **7-9** (Ether-Petrol, 1:1, ca 4:1:1 nachdem Mengenverhältnis der bei der Verseifung isolierten Säuren, s.u.).


Gutierrezia sarothrae Britton et Rusby (Herbar Nr. M. Lane 2529). 30 g Wurzeln ergaben 5 mg **21**.

8,17H-7,8-Dehydro-agathensäure (1). Nicht völlig frei von **3** erhaltenes zähes Öl (IR cm⁻¹: CO₂H 3400–2500, 1700), das mit Diazomethan den Ester **2** lieferte, farbloses Öl, IR cm⁻¹: CO₂R 1730; axiales CO₂R 1155; C=C 1660. MS: M⁺ m/e 362.246(0.1%) (ber. für C₂₂H₃₄O₄, 362.246); –[•]Me 347(0.2); –[•]OMe 331(1); –MeOH 330(0.5); – 248 (23)

(McLafferty). – 235(15); 248 –[•]CO₂Me 189(25); 248 – HCO₂Me 188(65); C₈H₁₃⁺ 109(66);  81(100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+11.2} \frac{578}{+11.7} \frac{546}{+13.1} \frac{436 \text{ nm}}{+20.2} (c = 7.94).$$



8,17,13,14H-7,8-Dehydroagathensäure (3). Nicht frei von **1** erhaltenes zähes Öl. Auch der nach Veresterung mit Diazomethan erhaltene Methylester **4** war nicht völlig von **2** zu trennen, farbloses Öl, IR cm⁻¹: CO₂R 1730; 1155. MS: M⁺ m/e 364.261 (1%) (ber. für C₂₂H₃₆O₄, 362.261); –[•]Me 349(1); –C₆H₁₂O₂ 248(21); 248 – HCO₂Me 188(30); C₈H₁₃⁺ 109(100).

8,17H-7,8-Dehydroagathensäure-16-lacton (5). Zähes farbloses Öl, IR cm⁻¹: CO₂H 3400–2500, 1700; Lacton 1785, 1755. Mit Diazomethan erhielt man den Methylester **6**, farbloses Öl, IR cm⁻¹: Lacton 1780, 1750; CO₂R 1725, 1150; C=C 1640. MS: M⁺ m/e 346.214 (1%) (ber. für C₂₁H₃₂O₄, 346.214); –MeOH 304(2); –HCO₂Me 286(17); –



248(11) (McLafferty); 286 –[•]Me 271(4); 248 –[•]CO₂Me 189(33); 248 – HCO₂Me 188(39); C₈H₁₃⁺ 109(100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+20.0} \frac{578}{+20.8} \frac{546 \text{ nm}}{+23.6} (c = 9.46).$$



Gutierrezianolsäure-[2'-methylbutyrat]-bzw. isobutyrat bzw. isovalerat (**7**, **8** und **9**). Farbloses, zähes, nicht getrenntes Öl, IR cm⁻¹: CO₂H 3500–2500, 1700; CO₂R 1730. Auch nach Veresterung mit Diazomethan konnten die erhaltenen Diester **10**, **11** und **12** nicht getrennt werden, farbloses Öl, IR cm⁻¹: CO₂R 1725; C=C CO₂R 1725, 1653; Furan 1500, 870. MS: M⁺ m/e 430.272(4%) (ber. für C₂₆H₃₈O₈, 430.272) und 416.256 (0.5%) (ber. für C₂₅H₃₆O₈, 416.256); –RCO₂H 328(71); 328 –[•]Me 313(37); 328 –[•]OMe 297(30); 328 –MeOH

296(20); 297 – CO 269 (78); 328 – 233(98);  82 (100).

30 mg **7**, **8** und **9** in 2 ml MeOH erwärmte man 30 min mit 1 ml 50-proz. KOH zum Sieden. Der saure Anteil ergab 20 mg **13** und 6 mg 2-Methylbuttersäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure (ca 4:1:1), durch ¹H-NMR und GC-MS identifiziert. **13** wurde mit Diazomethan in **14** übergeführt, farbloses Öl, IR cm⁻¹: OH 3600; C=C CO₂R 1720, 1660; Furan 1500, 875. MS: M⁺ m/e 346.214(0.3%) (ber. für C₂₁H₃₀O₄, 346.214); –H₂O 328(2); 328 –[•]Me 313(1); 328 –[•]CH₂CH₂


 269(4);  82(100).


20 mg **14** erhitzte man in 0.5 ml Ac₂O 1 hr auf 100°. Nach DC (Ether-Petrol, 1:3) erhielt man 15 mg **15**, farblose Kristalle, Schmp. 85° (Petrol); IR cm⁻¹: OAc 1750, 1240; C=C CO₂R 1728, 1660; Furan 1510, 875. MS: M⁺ m/e –; –[•]OMe 357.207 (0.4%) (ber. für C₂₂H₂₄O₄, 357.207), –AcOH 328(2.2); 357 –

CO 329(0.7), 357 –AcOH 297(1.2); 328 – 269(9.2);  82(100); CD(MeCN): Δε₂₄₃ – 23.4; Δε₂₁₇ + 53.0.


$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{59.9} \frac{578}{+62.4} \frac{546}{+70.7} \frac{436 \text{ nm}}{+116.8} (c = 1.34)$$

20 mg **14** in 3 ml CH₂Cl₂ rührte man 1 hr mit 50 mg Pyridin-chlorochromat. Nach DC (Ether-Petrol, 1:3) erhielt man 14 mg **16**, farbloses Öl, IR cm⁻¹: C=C CO₂R 1730; C=C CO 1690; Furan 1500, 875. MS: M⁺ m/e 344.199 (15%) (ber.


für C₂₁H₂₈O₄, 344.199); –[•]OMe 313 (6); –[•]CH₂

263(55);  82(100). 15 mg **10**, **11** und **12** in 2 ml absol. Ether versetzte man mit 50 mg LiAlH₄. Nach 5 min zersetzte man mit verd. H₂SO₄ und trennte die Reduktionsprodukte durch DC (Ether). Man erhielt 5 mg **18**, 3 mg **17** und 2 mg **19**.


17. Farbloses Öl, IR cm⁻¹: OH 3620; Furan 1510, 880. MS: M⁺ m/e –; –H₂O 300.209 (8%) (ber. für C₂₀H₂₈O₂, 300.209); 300 –[•]Me 285(7); 300 –H₂O 282 (20); 300 –[•]CHO 271(22);

 82(100).

18. Farbloses Öl, IR cm⁻¹: OH 3620; CO₂R 1737; Furan 1510, 880. MS: M⁺ m/e 348.230 (21%) (ber. für C₂₁H₃₂O₄, 348.230); –H₂O 330(28); 330 –[•]Me 315(8); 330 –[•]CO₂Me

271(42);  82(61); C₄H₉⁺ 55(100).

19. Farbloses Öl, IR cm⁻¹: OH 3620; Furan 1510, 878. MS: M⁺ m/e 320.235(5%) (ber. für C₂₀H₃₂O₃, 320.235); –H₂O

302 (9); 302 –[•]Me 287(8); 302 –H₂O 284(11);  82(100).

Danksagung—Miss M. Lanc, Dept. of Botany, University of Texas at Austin, danken wir für Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung.

LITERATUR

1. Cruse, W. T. B., James, M. N. G., Al-Shamma, A. A., Beal, J. K. und Doskotch, R. W. (1971) *Chem. Commun.* 1278
2. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*, Academic Press, London.
3. Ruzicha, L., Zwicky, R. and Jeger, O. (1948) *Helv. Chim. Acta* **31**, 2143.
4. Bevan, C. W. L., Ekong, D. E. V. und Okugun, S. I. (1968) *J. Chem. Soc. (London)* 1063.
5. Anthonsen, T., Bruun, T., Hemmer, E., Holme, D., Lamvik, A., Sunde, E. und Sørensen, N. A. (1970) *Acta Chem. Scand.* **24**, 2479.
6. Herz, W. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. L., eds.) S. 567. Academic Press, London.
7. Bohlmann, F. und Mitarb., unveröffentlicht.