

311.0839 (325 - CH_2) (base peak). Calc. for $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_5$ ($M - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$): 382.1778, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5$; 339.1231, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_5$; 325.1075, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_5$; 311.0917. The soln of **2** in MeOH containing a drop of conc HCl was refluxed for 10 min at 100°. The product was purified through Sephadex LH 20 using Me_2CO as the solvent. The product was siphulin (**1**) identified by TLC, IR, NMR and MS comparison.

Oxysipulolin (**3**). Colourless needles, mp 176-178° (decomp.) (from aq. MeCO); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 233 (sh) (4.46), 290 (4.18); ^1H NMR (in $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$) ppm: δ 0.83 (3H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2$, ca. 1.3 (10H, *m*, $\text{Me}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2$), 3.31 (2H, *irr*, $\text{Me}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2$), 4.42 (2H, *s*, CH_2 at 7'), 5.67 (1H, *s*, $\text{C}_{(3)}-\text{H}$), 6.30 (1H, *d*, $J = 2$ Hz, $\text{C}_{(6\text{ or }8)}-\text{H}$), 6.38 (1H, *d*, $J = 2$ Hz, $\text{C}_{(6\text{ or }8)}-\text{H}$), 6.72 (1H, *s*, $\text{C}_{(3'\text{ or }5')}-\text{H}$), MS: 398.1728 ($M - \text{CO}_2$), 355.1180 (398- $\text{Me}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 341.1033 (355- CH_2), 327.0867 (341- CH_2) (base peak), 313.0711 (327- CH_2). Calc. for $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_6(M - \text{CO}_2)$: 398.1786, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_6$; 355.1103, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6$; 341.1034, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6$; 327.0852, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_6$; 313.0764.

Acknowledgements—We thank Prof. J. P. Kutney, Prof. G. H. N. Towers, and Mr. G. F. Otto, University of British Columbia, for their co-operation in the studies on Canadian lichens collected in B.C., Canada (1974-1975). The authors are also indebted to Dr. S. Kurokawa, Tokyo Science Museum, and Dr. M. Nuno for identification of lichens. Thanks are also due to the Japanese Society for the Promotion of Science for a grant.

REFERENCES

1. Bruun, T. (1960) *Tetrahedron Letters* 1.
2. Bruun, T. (1965) *Acta Chem. Scand.* **19**, 1677.
3. Wagner, H., Chari, V. M. and Sonnenbichler, J. (1976) *Tetrahedron Letters* 1799.

EIN NEUES SYRINGAALKOHOL-DERIVAT AUS ERECHTITES HIERACIFOLIA

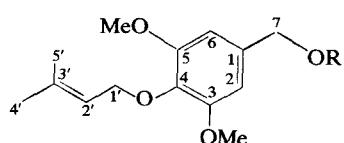
FERDINAND BOHLMANN und WOLF-RAINER ABRAHAM

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

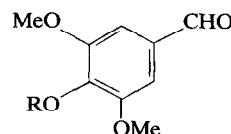
(Eingegangen am 8 Juni 1979)

Key Word Index—*Erechtites hieracifolia*; Compositae; new syringal alcohol derivative.

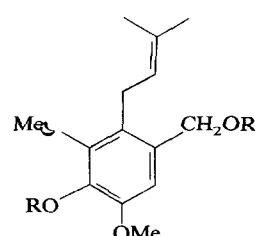
Aus *E. Hieracifolia* Raf. (Tribus Senecioneae) sind bisher nur Pyrrolizidin-Alkaloide isoliert worden [1], wie sie offenbar für grosse Teile der Tribus Senecioneae charakteristisch sind. Wir haben jetzt die Neutralstoffe näher untersucht. Die Wurzeln enthalten neben β -Farnesen und Bicyclogermacren einen Angelicaester, dem die Konstitution **1** zukommt wie aus den spektroskopischen Daten weitgehend sichergestellt werden kann (s. Tabelle 1). Obwohl biogenetisch die vicinale Anordnung der drei O-Funktionen wahrscheinlich war, haben wir diese durch Synthese des entsprechenden Acetats sichergestellt. Durch Alkylierung von Syringaldehyd (**4**) mit 3,3-Dimethylallylbromid erhält man der Ether **5** und daraus mit Alanat den Alkohol **2**, der mit Acetanhydrid das Acetat **3** liefert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten (s. Tabelle 1) von **3** sind praktisch identisch mit denen von **1**. Lediglich die Lage der CH_2 -Gruppe ist wie in ähnlichen Fällen geringfügig verschieden. Bemerkenswert ist eine sehr leicht verlaufende säurekatalysierte Umlagerung von **2**, die zu **6** führt, das ebenfalls als Diacetat (**1**) isoliert wurde. ($^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Tabelle 1). Bei der Alanat-Reduktion von **5** ist daher nach Zersetzen mit NH_4Cl Neutralwaschen mit Natriumhydrogencarbonat unerlässlich.



- 1** R = Ang
2 R = H
3 R = Ac



- 4** R = H
5 R = $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$



- 6** R = H
7 R = Ac

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von **1–3**, **5** und **7** (270 MHz, CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

	1	2	3	5	7
2-H	s 6.60	s 6.59	s 6.56	s 7.13	s 6.74
6-II					—
7-H	s 5.13	s 4.63	s 5.03	s 9.88	s 5.07
1'-H	d(br) 4.49	d(br) 4.49	d(br) 4.48	d(br) 4.62	d(br) 3.36
2'-H	t(br) 5.57	t(br) 5.58	t(br) 5.57	t(br) 5.56	t(br) 5.05
4'-H	s(br) 1.67	s(br) 1.68	s(br) 1.68	s(br) 1.67	s(br) 1.68
5'-H	s(br) 1.75	s(br) 1.76	s(br) 1.75	s(br) 1.74	s(br) 1.76
OMe	s 3.85	s 3.86	s 3.86	s 3.92	s 3.82 s 3.76
OCOR	<i>qq</i> 6.10 <i>dq</i> 2.00 <i>dq</i> 1.93	— — —	s 2.12 — —	— — —	s 2.10 s 2.35 —

$J(\text{Hz})$: 1',2' = 7; OAng: J = 7, 1.5.

Die oberirdischen Teile liefern Ocimen, Humulen und das Triterpen β -Amyrin. Die Wurzeln von *E. valerianaefolia* (Wolf.) DC. liefern dagegen nur Germacren D.

Bemerkenswert ist das völlige Fehlen von für *Senecio*-Arten typischen Inhaltsstoffen. Syringaalkohol-Derivate sind offenbar bisher nicht als Naturstoffe bekannt.

EXPERIMENTELLES

IR: CCl_4 ; MS: 70 eV. Die frisch zerkleinerten Pflanzenreste (Herbar Nr. 77/974) extrahierte 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). 40 g Wurzeln ergaben 2 mg β -Farnesene, 1 mg Bicyclogermacren sowie 2 mg (**1**) (Ether-Petrol, 1:3) und 300 g oberirdische Teile 14 mg Ocimen, 4 mg Humulene und 1 mg β -Amyrin. 44 g Wurzeln von *E. valerianaefolia* (Herbar Nr. RMK 7343) lieferten neben Triglyceriden nur ca 1 mg Germacren D.

4(O)-[3,3-Dimethylallyl]-syringaalkoholangelicat (**1**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1720, 1650 ($\text{C}=\text{C CO}_2\text{R}$), 1590, 1505 (Aromat.). MS: M^+ *m/e* –; Isopren 266.114 (100%) ($\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_5$); 266 – O Ang 167 (80); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (25).

Synthese von **3**. 100 mg **4** erwärmt man in 3 ml Aceton

unter Zusatz von 100 mg K_2CO_3 und 10 mg NaJ 9 hr mit 110 mg Dimethylallylbromid zum Sieden. Nach DC (Ether-Petrol, 1:3) erhielt man in 65 proz. Ausb. **5**, das in 3 ml absol. Ether mit 20 mg LiAlH_4 versetzt wurde. Nach 30 min zersetzte man mit NH_4Cl -Lösung, nahm in Ether auf, neutralisierte mit NaHCO_3 -Lösung und reinigte durch DC (Ether-Petrol, 1:1). Man erhielt in 56 proz. Ausb. **2**, das man mit 0.5 ml Ac_2O und 20 mg 4-Pyrrolidinopyridin 1 hr bei RT stehen ließ. Man erhielt in 80 proz. Ausb. **3**, farbloses Öl, IR cm^{-1} : 1745, 1225 (OAc), 1595, 1505 (Aromat.). MS: M^+ *m/e* 294 (0.1%) ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$); – AcOH 234 (10); – Isopren 226 (100); 226 – Keten 184 (80); 226 – OAc 167 (60). Analog oben reduzierte man **5** mit LiAlH_4 , zersetze mit NH_4Cl -Lösung, nahm in Ether auf, acetylierte wie oben und reinigte den Eindampfdrückstand durch DC. Man erhielt in 50 proz. Ausb. **7**, farbloses Öl, ^1H -NMR s. Tabelle 1.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. R. King, Smithsonian Institution, Washington, für Pflanzenmaterial.

LITERATUR

- Manske, R. (1939) *Can. J. Res. Sect. B* **17**, 8.