

NEUE DITERPENE UND NEUE DIHYDROCHALKON-DERIVATE SOWIE WEITERE INHALTSSTOFFE AUS *HELICHRYSUM*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN, CHRISTA ZDERO, WOLF-RAINER ABRAHAM, ANTOINETTE SUWITA und MICHAEL GRENZ

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany

(Eingegangen am 20. Juli 1979)

Key Word Index—*Helichrysum oreophilum*; *H. polycladum*; *H. subfalcatum*; Compositae; new diterpenes; new dihydrochalkone derivatives.

Abstract—The investigation of 25 further *Helichrysum* species afforded in addition to known compounds a new diterpene, an oxo-geranylinalol, a second one, most probably a cembrene derivative, and three dihydrochalkone derivatives. The distribution of the constituents in South African *Helichrysum* species is discussed briefly.

EINLEITUNG

Die grosse Gattung *Helichrysum* ist botanisch relativ problematisch. Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit den Inhaltsstoffen [1-20], wobei vor allem die südafrikanischen Vertreter näher untersucht wurden. Wir haben jetzt 25 weitere Vertreter untersucht und die charakteristischen Inhaltsstoffe identifiziert. Außerdem wurden dabei drei neue Dihydrochalkon-Derivate und zwei Diterpene isoliert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die oberirdischen Teile von *H. oreophilum* Klatt enthalten neben **19**, **47** **49** und **54** ein Diterpen der Summenformel $C_{20}H_{32}O_2$, dessen IR-Spektrum zeigt, dass die Verbindung ein konjugiertes Keton mit einer zusätzlichen Hydroxylgruppe ist. Die 1H NMR-Daten (s. Tabelle 1) zeigen, dass dem Keton die Konstitution **34** zukommt. Die Stellung der Ketongruppe an C-12 und nicht an C-8 ergibt sich jedoch erst aus dem Massenspektrum, das ein starkes Fragment $M-69$ (Bildung des Acyl Kations) sowie $C_{10}H_{16}O$ (m/e 152) (8 Allyl spaltung zwischen C-8 und C-9) aufweist, das nicht möglich wäre, wenn die Ketongruppe an C-8 stünde, da dann ein Fragment bei m/e 149 bzw. 167 zu erwarten wäre. Indirekt folgt auch aus den NMR-Daten die angegebene Stellung, da das Dublett bei 3.35 mit einem tqq koppelt, das somit dem 14-H zuzuordnen ist.

Die oberirdischen Teile von *H. polycladum* Klatt enthalten Squalen, **7**, **12**, **14-16**, **46**, **47**, **52**, **55**, **58**, **62** und **63** sowie drei weitere Dihydrochalkone, denen offenbar die Konstitutionen **65-67** zukommen, wie aus den 1H NMR Daten (s. Tabelle 2) und denen einiger Derivate zu folgern ist. Bei **15** folgt die Stellung der

Ethergruppe aus der Tatsache, dass offensichtlich ein symmetrisches Molekül vorliegt.

Für die Stellung der Substituenten bei **66** sind die 1H NMR-Daten der Cyclisierungsprodukte **69** und **70** sowie die der durch Acetylierung von **71** erhaltenen Acetate **71** und **72** entscheidend (s. Tabelle 2). Außerdem würde die Cyclisierung der Methoxyverbindung nur ein Produkt liefern, wenn die O-Methylgruppe an C-4' stünde. **69** und **70** erhält man auch durch Erwärmen von **62** mit *p*-Toluolsulfinsäure in Benzol, was erneut die Stellung der Substituenten bei **66** bestätigt. Bemerkenswert ist, dass bei **69** und **70** offenbar zwei eindeutige H-Brücken vorhanden sind. Wahrscheinlich dient neben der Ketogruppe die Methoxygruppe als Akzeptor (s. 6,45 bzw. 6,62 und s. 13,96 bzw. 13,74). Bei **67** müssen die Dimethylallylgruppen an C-3' und C-5' stehen, da nach den 1H NMR-Spektren ein symmetrisch substituiertes Keton vorliegt.

Die Wurzeln enthalten neben Squalen, **10**, **35** und **37**. Die oberirdischen Teile von *H. subfalcatum* Hilliard enthalten neben Geranylinalol (**75**) einen Diterpenalkohol, bei dem wahrscheinlich ein Cembrene-Derivat mit der Struktur **76** vorliegt. Die Summenformel und das 1H NMR-Spektrum (s. Experimentelles)

Tabelle 1. 1H NMR-Daten von **34** (270 MHz, $CDCl_3$, TMS als innerer Standard)

1c-H	dd 5,07	13-H	d (br) 3,35
1t-H	dd 5,22	14-H	tqq 5,30
4-H	m 1,58	16-H	s (br) 1,65
5-H	dt (br) 2,05	17-H	d 1,74
6-H	t (br) 5,18	18-H	d 1,78
8-H	t (br) 2,14	19-H	s (br) 1,64
9-H	dt (br) 2,35	20-H	s 1,30
10-H	t (br) 6,60		

J (Hz): 1c,2 = 10,5; 1t,2 = 17,5; 1c,1t = 1,5; 4,5 = 5,6 = 8,9 = 9,10 = 7,5; 13,14 = 7; 14,16 = 14,17 ~ 1.

*256. Mitt. in der Serie: "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 255. Mitt.: Bohlmann, F., Knoll, K. -H., Robinson, H. und King, R. M. (1980) *Phytochemistry* **19**, 971.

Tabelle 2. ^1H NMR-Daten von **65**–**72** (270 MHz, CDCl_3)*

	65 †	66 ‡	67	68	69	70	71	72
1"-H	<i>d</i> (br) 4,49	<i>d</i> (br) 3,30	<i>d</i> (br) 3,37	<i>d</i> (br) 3,08	<i>t</i> 2,62	<i>t</i> 2,64	<i>t</i> 2,53	<i>m</i> 2,52
2"-H	<i>t</i> (br) 5,44	<i>t</i> (br) 5,25	<i>t</i> (br) 5,22	<i>t</i> (br) 4,97	<i>t</i> 1,77	<i>t</i> 1,81	<i>t</i> 1,78	
4"-H	<i>s</i> (br) 1,79	<i>s</i> (br) 1,76	<i>s</i> (br) 1,83	<i>s</i> (br) 1,67	<i>s</i> 1,34	<i>s</i> 1,39	<i>s</i> 1,37	<i>s</i> 1,36
5"-H	<i>s</i> (br) 1,79	<i>s</i> (br) 1,64	<i>s</i> (br) 1,77	<i>t</i> (br) 2,95	<i>t</i> (br) 3,02	<i>t</i> (br) 3,03		<i>d</i> 3,39
7-H	<i>t</i> (br) 3,02	<i>t</i> (br) 3,01	<i>t</i> (br) 3,01				<i>m</i> 2,99	
8-H	<i>t</i> (br) 3,40	<i>t</i> (br) 3,44	<i>t</i> (br) 3,39	<i>t</i> (br) 3,06	<i>t</i> (br) 3,40	<i>t</i> (br) 3,41		<i>t</i> 5,46
OMe	—	<i>s</i> 3,71	—		<i>s</i> 3,90	<i>s</i> 3,82	<i>s</i> 3,79	<i>s</i> 3,79
OAc	—	—	—	<i>s</i> 2,08	—	—	<i>s</i> 2,15	<i>s</i> 2,09
				<i>s</i> 2,36	—	—	<i>s</i> 2,17	<i>s</i> 2,10
OH		<i>s</i> 13,61		—	<i>s</i> 13,96	<i>s</i> 13,74	—	<i>s</i> 2,17
					<i>s</i> 6,45	<i>s</i> 6,62		

*C-2 bis C-6 *m* 7,33–7,15†3',5'-H *s* 5,94.‡in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.J (Hz): 1",2" = 7; 7,8 = 7,5; bei **69**–**71**: 1",2" = 6,7; bei **72**: 7,8 = 7,5.

zeigen, dass eine Verbindung mit drei Doppelbindungen und einem Ring vorliegt. Die OH-Gruppe muss zwangsläufig tertiar sein und an dem C-Atom stehen, das die zwei Methylgruppen trägt, die ein Singulett bei 1,20 ergeben. Da weiterhin drei olefinische Methylgruppen und drei olefinische Protonen vorhanden sind, kommt außer der Konstitution **76** nur eine solche mit einem 12- oder 13-gliedrigen Ring in Betracht, was biogenetisch sehr unwahrscheinlich ist. Ein Sechsring scheidet ebenfalls aus, da dann ein olefinisches Protonensignal deutlich verändert sein müsste. Aus Substanzmangel war jedoch eine Sicherung der Struktur nicht möglich.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Weiteren Arten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Überblickt man jetzt alle bisher vorliegenden Ergebnisse über die südafrikanischen *Helichrysum*-Arten [1–20], so ergeben sich mehrere Gruppen, die durch charakteristische Inhaltsstoffe gekennzeichnet werden können. Der Enolether **4** ist nicht auf *Helichrysum* beschränkt, man findet ihn auch in den Nachbargattungen [21]. Typisch für eine *Helichrysum*-Gruppe ist offenbar das Vorkommen von Acylphloroglucinen vom Typ **40**–**45**. Eine zweite Gruppe zeichnet sich durch das Vorkommen verschiedener Diterpene aus, wobei gleichzeitig die sonst sehr verbreiteten Chalkone und ihre Derivate weitgehend fehlen. Die chemotaxonomische Bedeutung dieser Verbindungen, die sich durch das Fehlen einer O-Funktion an C-4 von auch sonst weitverbreiteten Flavanoiden Verbindungen unterscheiden, ist noch nicht sehr klar erkennbar. Typisch sind hier auch die grosse Zahl prenylierter Verbindungen. Eine kleine Gruppe lässt sich durch das Vorkommen ungewöhnlicher Thiophenacylenverbindungen vom Typ **9** charakterisieren, während mehrere Arten keine typischen Inhaltsstoffe aufweisen. Obwohl das vorliegende Material noch nicht ausreicht, scheinen sich deutliche Parallelen bei der Verteilung der Inhaltsstoffe und einer möglichen Untergruppierung der Gattung abzuzeichnen (Hilliard, O., Privatmitteilung). Be-

merkenswert ist das Fehlen von Sesquiterpenlactonen (vgl. jedoch [9]), die in der Familie weit verbreitet sind, wie überhaupt charakteristische Sesquiterpene in dieser Gattung kaum vorhanden sind. Das gilt jedoch auch weitgehend für die ganze Subtribus Gnaphaliinae.

EXPERIMENTELLES

IR: CCl_4 bzw. CDCl_3 ; MS: 70 eV, Direkteinlass; optische Rotation: CHCl_3 . 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). Bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Verbindungen.

12-Oxo-geranylinalol (**34**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3600 (OH), 1670 ($\text{C}=\text{CCO}$), 3080, 930 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); MS: M^+ *m/e* 304,240 (5%) ($\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$); $-\text{H}_2\text{O}$ 286 (6); $-\text{C}_5\text{H}_9$ 235 (20); 235– H_2O 217 (16); $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}^+$ 152 (67); C_7H_9^+ 93 (100); C_5H_9^+ 69 (42).

$$[\alpha]_{D}^{24} = \frac{589 \quad 578 \quad 546}{+5.1 \quad +5.5 \quad +6.3} (c = 0,34).$$

2',4',6'-Trihydroxy-7,8-dihydrochalkon-4'-O-[3,3-dimethylallyl]-ether (**65**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3590 (OH), 3500–2600 (OH-brückengebunden), 1630, 1600 (PhCO); MS: M^+ *m/e* 326,152 (34%) ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$); $-\text{C}_5\text{H}_8$ 258 (33); 258– $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ 153 (77); C_5H_9^+ 69 (100).

2',4',6'-Trihydroxy-3',5'-bis-[3',3'-dimethylallyl]-7,8-dihydrochalkon (**67**). Farbloses Öl, MS: M^+ *m/e* 394 (88%) ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_4$); $-\text{OH}$ 377 (16); $-\text{C}_4\text{H}_7$ 339 (36); C_7H_9^+ 91 (100). 20 mg **67** in 0,5 ml CHCl_3 liess man unter Zusatz von 10 mg 4-Pyrrolidino pyridin [47] und 0,1 ml Ac_2O 12 hr bei RT stehen. Nach Neutralwaschen erhielt man nach DC (Ether-Petrol, 3:1) 15 mg **68**, farbloses Öl, MS: M^+ *m/e* 520 (1%); $-\text{Keten}$ 478,236 (8) ($\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_7$); $-\text{MeCO}^+$ 477 (19); 477– Keten 435 (35); 435– Keten 393 (15); 435– $-\text{C}_4\text{H}_8$ 379 (45); 379– Keten 337 (100); MeCO^+ (85).

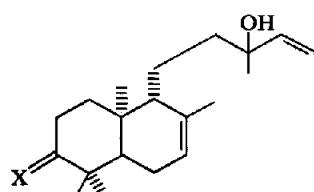
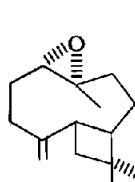
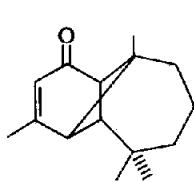
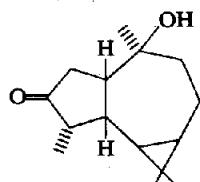
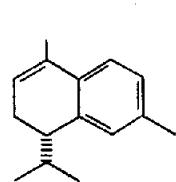
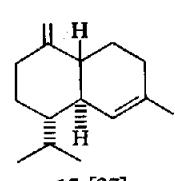
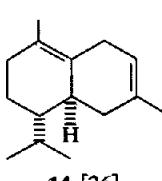
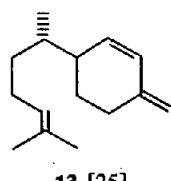
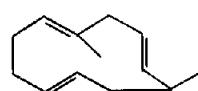
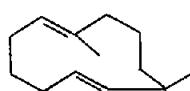
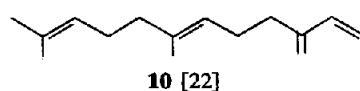
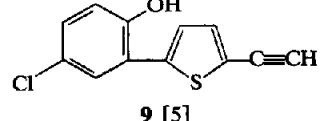
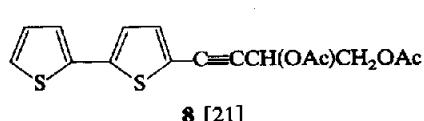
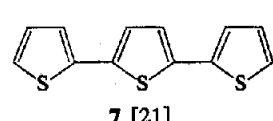
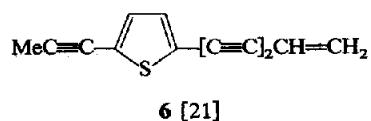
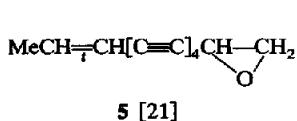
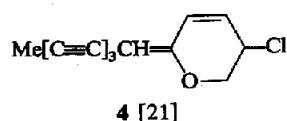
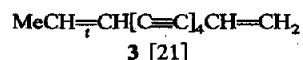
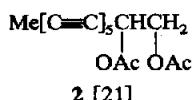
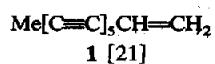
2',4',6'-Trihydroxy-5'-methoxy-3'-[3,3-dimethylallyl]-7,8-dihydrochalkon (**66**). Farbloses, nicht frei von **47** erhaltenes

Tabelle 3. Zusammenstellung der isolierten Inhaltsstoffe aus den untersuchten *Helichrysum*-Arten

Art (Herbar-Nr.)	W*	Bl†
<i>H. adenocarpum</i> DC. (77/233)	50 0,1 mg 1 , 2 mg 2 , 50 mg Tri- terpene	65 0,1 mg 1
<i>H. albirosulatum</i> Kill. (77/129)	70 20 mg 22 , 100 mg Triterpene	150 50 mg 17 , 1,2 g 20 , 70 mg 21 , 1 g 22
<i>H. appendiculatum</i> (Lf.) Less. (77/196)	45 3 mg Squalen	120 15 mg Squalen
<i>H. argentissimum</i> Wood (77/133)	285 1 mg 1 , 12 mg 18 , 50 mg 25	125 —
<i>H. decorum</i> DC. (77/218)	13 —	65 20 mg 51
<i>H. flanaganii</i> Bolus (77/15)	10 9 mg 40 , 4 mg 91	90 900 mg 40 , 400 mg 41
<i>H. glaciale</i> Hilliard (77/256)	12 —	120 3 mg 56 , 3 mg 57
<i>H. krebsianum</i> Less. (77/108)	8 —	80 27 mg 33 , 3 mg 34
<i>H. krookii</i> Moeser (77/30)	30 0,1 mg 1 , 3 mg 10 , 15 mg 42/43 , 45 mg 44/45 , 30 mg Squalen	20 20 mg Squalen, 130 mg 42/43 , 65 mg 44/45
<i>H. miconiifolium</i> DC. (77/60)	150 38 mg 25 , 6 mg 26 , 23 mg 27 , 5 mg 27 OAc	355 —
<i>H. mundii</i> Harv. (77/20)	200 3 mg 37 , 330 mg 59 , 160 mg 61 , 40 mg 74 , 7 mg 75	130 13 mg 59 , 6 mg 61 , 10 mg 74 , 1 mg 75
<i>H. oxyphyllum</i> Klatt (77/127)	1 —	70 10 mg 19 , 35 mg 34 , (Ether-Petrol 1:1), 20 mg 47 , 20 mg 49 , 10 mg 54
<i>H. pagophilum</i> M. D. Hand. (77/262)	80 —	730 20 mg 60
<i>H. pallidum</i> DC. (77/16)	95 50 mg 11 , 75 mg 25 , 25 mg 27 , 5 mg 29 , 10 mg 31 , 5 mg 31a	90 25 mg Squalen
<i>H. pinifolium</i> (Lam.) Schrank (77/340)	20 4 mg 13 , 10 mg 20	100 1 mg 20
<i>H. platypteron</i> DC. (77/189)	840 0,1 mg 1 , 0,1 mg 3 , 10 mg 25 , 10 mg 30	100 25 mg 40 , 25 mg 41
<i>H. polycladum</i> Klatt (Hilliard 10020)	10 3 mg 10 , 1 mg 35 , 2 mg 37 , 1 mg Squalen	100 9 mg Squalen, 1 mg 7 , 2 mg 12 , 12 mg 14 , 4 mg 15 , 2 mg 16 , 700 mg 46 , 200 mg 47 , 800 mg 52 , 40 mg 55 , 60 mg 58 , 650 mg 72 , 300 mg 73 , 20 mg 65 (Ether), 20 mg 77 (Ether), 15 mg 67 (Ether)
<i>H. populifolium</i> DC. (77/225)	155 0,2 mg 6	250 —
<i>H. retortoides</i> N. E. Ber. (77/252)	15 2 mg Triterpene	25 0,1 mg 1
<i>H. ruderale</i> Hilliard et Burth. (77/85)	40 —	60 10 mg 29 , 50 mg 30
<i>H. subfalcatum</i> Hilliard (77/115)	13 —	55 15 mg 75 , 6 mg 76 (Ether-Petrol, 1:3)
<i>H. suterlandii</i> Harv. (77/115)	130 0,1 mg 1 , 10 mg 24	230 60 mg 50 , 10 mg 53 , 15 mg 64
<i>H. swynnertonii</i> S. Moore (77/155)	150 6 mg 38	50 130 mg 38
<i>H. trilineatum</i> DC. (77/22)	44 1 mg 8 , 1 mg 9 , 9 mg 36	
<i>H. vernum</i> Hilliard (77/161)	70 2 mg 20 , 5 mg 25 , 1 mg 16	

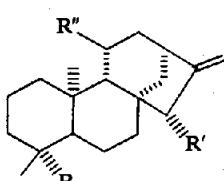
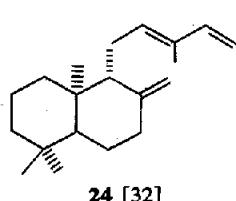
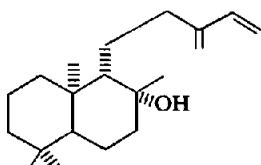
*W = Wurzeln.

†Bl = oberirdische Teile.



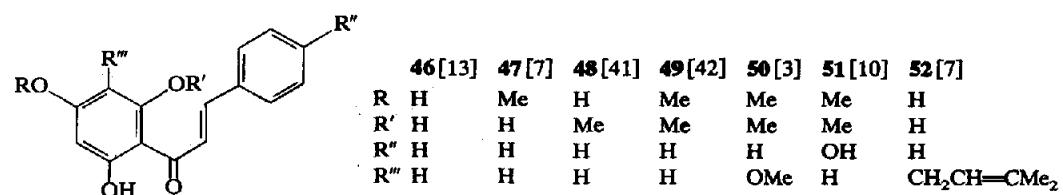
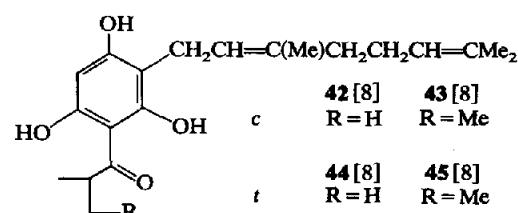
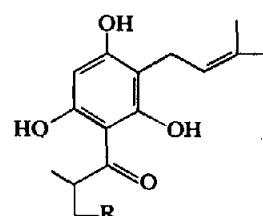
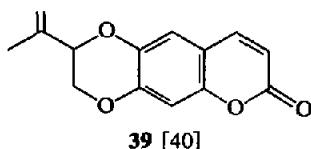
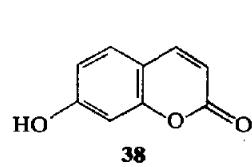
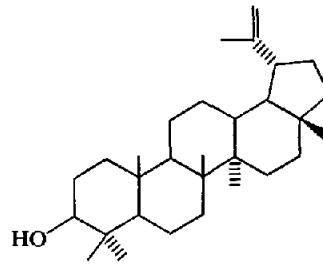
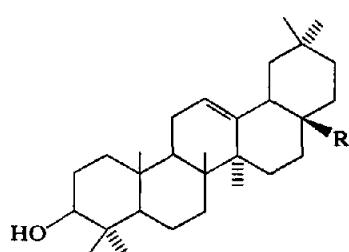
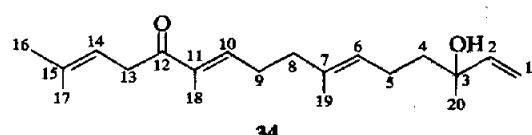
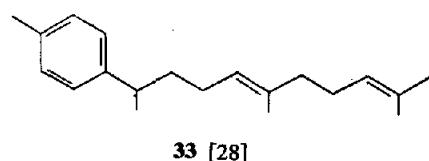
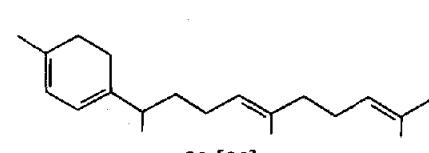
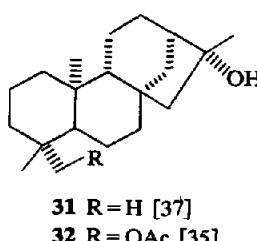
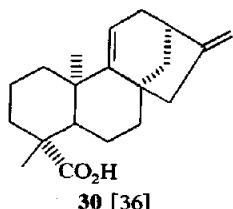
21: X = H, OH [28]

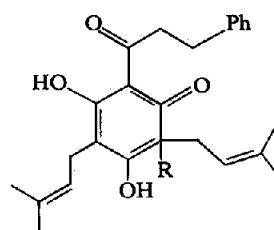
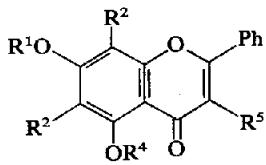
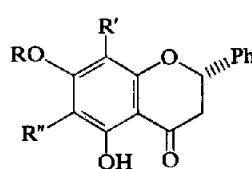
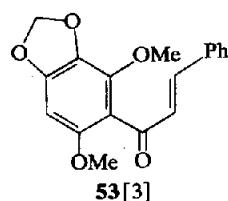
22: X = O [28]



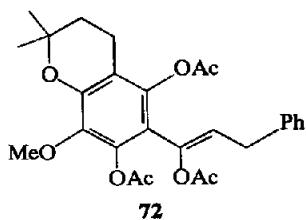
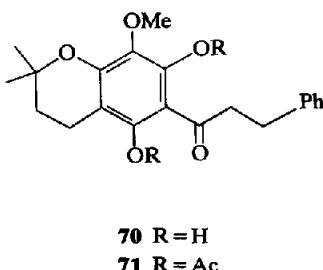
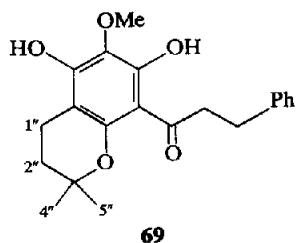
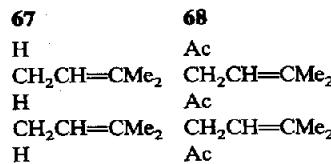
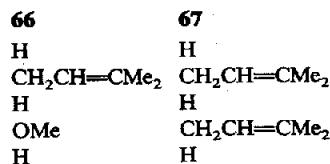
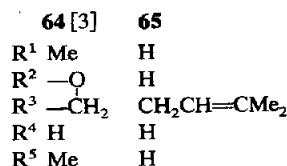
26 [34] **27** [34] **28** [35] **29** [28]

R CO₂H CO₂H CHO CO₂H CO₂H
 R' H H H OAc H
 R'' H H H H OAc

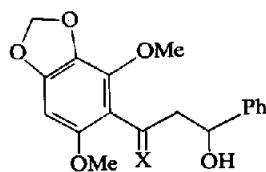




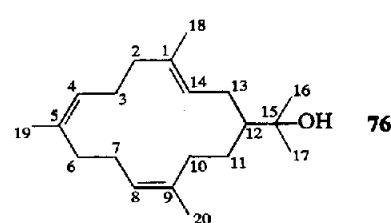
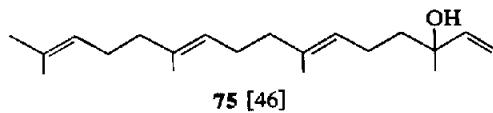
63 $R = \text{CH}_2\text{CH=CHMe}_2$ [7]



71 $R = \text{Ac}$



74 $X = \text{H, OH}$ [3]



Öl, das in 3 ml Benzol mit 10 mg *p*-Toluolsulfinsäure 1 1/2 hr zum Sieden erhitzt wurde. Nach DC (Ether-Petrol, 3:1) erhielt man 5 mg **69**, farbloses Öl, MS: M^+ *m/e* 356,162 (14%) ($C_{21}H_{24}O_5$); $-C_4H_7$ 301 (7); 301- $-CH_2CH_2Ph$ 196 (27); $C_7H_7^+$ 91 (100); (UV λ_{max}^{MeOH} nm: 295; $+OH^-$ 339); sowie 7 mg **70**, farbloses Öl, MS: M^+ *m/e* 356,162 (16%) ($C_{21}H_{24}O_5$); $-C_4H_7$ 301 (8); 301- $-CH_2CH_2Ph$ 196 (29); $C_7H_7^+$ 91 (100); (UV λ_{max}^{MeOH} nm: 294, $+OH^-$ 304); 7 mg **70** in 0,5 ml $CHCl_3$ erhitzte man mit 10 mg 4-Pyrrolidinopyridin und 0,05 ml Ac_2O . Nach Neutralwaschen erhielt man nach DC (Ether) 3 mg **71** und 1 mg **72**, 1H NMR s. Tabelle 2.

15-Hydroxy-13,18H-isocembrene (**76**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : 3600 (OH). MS: M^+ *m/e* 290,261 (1%) $C_{20}H_{34}O$; $-H_2O$ 272,250 (17) ($C_{20}H_{32}$); 272- $-Me$ 257 (11); $C_3H_5^+$ 41 (100); 1H NMR ($CDCl_3$, 270 MHz); *t*(br) 4,96, 5,02, 5,12 ($J = 7$) (4,8, 15-H); *s*(br) 1,57 (18, 19, 20-H); *s* 1,20 (16, 17-H); *m* 2,0-2,2 (2, 3, 6, 7, 10, 11, 13-H); *m* 1,25-1,45 (11, 12-H).

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal, für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials.

LITERATUR

- Bohlmann, F. und Suwita, A. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1929.
- Bohlmann, F., Zdero, C., Hoffmann, E., Mahanta, P. K. und Dorner, W. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1917.
- Bohlmann, F., Mahanta, P. K. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1935.
- Bohlmann, F. und Mahanta, P. K. (1979) *Phytochemistry* **18**, 348.
- Bohlmann, F. und Abraham, W. R. (1979) *Phytochemistry* **18**, 839.
- Bohlmann, F. und Ziesche, J. (1979) *Phytochemistry* **18**, 664.
- Bohlmann, F., Ziesche, J. und Mahanta, P. K. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1033.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 641.
- Bohlmann, F. und Suwita, A. (1979) *Phytochemistry* **18**, 885.
- Bohlmann, F. und Abraham, W. R. (1979) *Phytochemistry* **18**, 889.
- Bohlmann, F. und Hoffmann, E. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1371.
- Bohlmann, F., Zdero, C., Zeisberg, R. und Sheldrick, W. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1359.
- Bohlmann, F. und Abraham, W. R. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1754.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1980) *Phytochemistry* **19**, 683.
- Hänsel, R., Cybulski, E. M., Cubukcu, B., Mericli, A., Bohlmann, F. und Zdero, C. (1980) *Phytochemistry* **19**, 639.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1980) *Phytochemistry* **19**, 331.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1980) *Phytochemistry* **19**, 153.
- Bohlmann, F. und Suwita, A. (1979) *Phytochemistry* **18**, 2046.
- Bohlmann, F., Zdero, C. und Ziesche, J. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1375.
- Bohlmann, F. und Abraham, W. R. (1979) *Phytochemistry* **18**, 1851.
- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
- Sorm, F. und Arient, J. (1950) *Collect. Czech. Chem. Commun.* **15**, 175.
- Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 3928.
- Fawcett, R. W. und Harris, J. O. (1954) *J. Chem. Soc.* 2669.
- Cornell, D. W. und Sutherland, M. D. (1966) *Aust. J. Chem.* **19**, 283.
- Herout, V. und Sykora, V. (1958) *Tetrahedron* **4**, 246.
- Anderson, N. H., Bisonette, P., Liu, C. B., Shunk, B., Ohta, Y., Tseng, C. W., Moore, A. und Huneck, S. (1977) *Phytochemistry* **16**, 1731.
- Chopin, J., Molho, D., Pacheco, H. und Mentzer, C. (1957) *Bull. Soc. Chim. Biol.* **39**, 192.
- Bohlmann, F., Mahanta, P. K., Suwita, A., Suwita, Ant., Natu, A. A., Zdero, C., Dorner, W., Ehlers, D. und Grenz, M. (1977) *Phytochemistry* **16**, 1973.
- Barton, D. H. R. und Nickon, A. (1954) *J. Chem. Soc.* 4665.
- Ekman, R., Sjöholm, R. und Hannus, K. (1977) *Acta Chem. Scand.* **31**, 921.
- Bohlmann, F. und Czerson, H. (1979) *Phytochemistry* **18**, 115.
- Henrick, C. A. und Jefferies, P. R. (1964) *Aust. J. Chem.* **17**, 915.
- Bohlmann, F. und Rao, N. (1973) *Chem. Ber.* **106**, 841.
- Brieskorn, C. H. und Poehlmann, E. (1969) *Chem. Ber.* **102**, 2621.
- Brieskorn, C. H. und Pöhlmann, E. (1968) *Tetrahedron Letters* 5661.
- Hügel, G., Lods, L., Mellon, J. M., Theobald, D. W. und Ourisson, G. (1965) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2882.
- Barton, D. H. R. und Jones, E. R. H. (1944) *J. Chem. Soc.* 659.
- Power, F. B. und Tutin, F. (1908) *J. Chem. Soc.* **93**, 891.
- Dean, F. M. und Parton, B. (1969) *J. Chem. Soc.* 526.
- Cordillo, G., Merlin, I., Nasini, G. und Salvadori, P. (1971) *J. Chem. Soc. C* 3967.
- Malesh V. B. und Seshadri, T. R. (1954) *J. Sci. Ind. Res. India* **13B**, 835.
- Kutney, J. R., Warnock, W. D. C. und Gilbert, B. (1970) *Phytochemistry* **9**, 1877.
- Lindstedt, G. und Misiorny, A. (1951) *Acta Chem. Scand.* **5**, 121.
- Wollenweber, E., Lebreton, P. und Chadenson, M. (1972) *Z. Naturforsch. Teil B* **27**, 567.
- Kimland, R. und Norin, T. (1967) *Acta Chem. Scand.* **21**, 825.
- Höfle, G. und Steglich, W. (1972) *Synthesis* 619.