

NEUE GERMACRANOLIDE AUS *CALEA URTICIFOLIA*\*

FERDINAND BOHLMANN und JASMIN JAKUPOVIC

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

(Eingegangen am 10 Mai 1978)

**Key Word Index**—*Calea urticifolia*; Compositae; Heliantheae; new germacranolides; new isoeugenol derivatives; new phloroglucinol derivative.

**Abstract**—The investigation of *Calea urticifolia* afforded eight new germacranolides. While five are heliangolides, three are of a new type and have some unusual structural features. The structures are elucidated by extensive <sup>1</sup>H-NMR studies and some chemical transformations. In addition, a new isoeugenol and an unusual phloroglucinol derivative were isolated; the structure of the latter could only be established after some chemical transformations. Other *Calea* species contain typical C<sub>17</sub> acetylenes only, also present in other species of the subtribe Galinsoginae. So far, the results on *Calea* indicate that the genus is chemically heterogeneous.

## EINLEITUNG

Aus der Gattung *Calea*, Compositae, Heliantheae, Subtribus Galinsoginae, sind bisher erst wenige Arten chemisch untersucht worden. Während *C. zacatechichi* Germacranolide enthält [1], ergeben weitere Arten nur Acetylenverbindungen, insbesondere Dehydrofalcarinon-Derivate [2] sowie teilweise auch das weit verbreitete Pentainen 5 [3]. Aus *C. pinnatifida* ist Cumarin [4] und aus *C. urticifolia* eine C<sub>18</sub>-Triensäure [5] isoliert worden. Wir haben jetzt die gleiche Art erneut untersucht und neben zahlreichen bekannten Verbindungen (1–12) mehrere neue Germacranolide und zwei neue phenolische Verbindungen (13 und 15) isoliert.

## DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die Wurzeln von *C. urticifolia* (Müller) DC. enthalten 1 und 3–12 sowie das Isoeugenolderivat 13. Die Konstitution folgt aus dem MS und dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (s. Tabelle 1). Die 2,6-Stellung der Methoxygruppen wird durch das NMR-Spektrum des freien Phenols 14 gestützt, das durch Alanat-Reduktion aus 13 erhalten wird. Weiterhin isoliert man das Phloroglucin-Derivat 15, dessen Konstitution sich aus den NMR-Spektren und denen der Umwandlungsprodukte 16–19 ergibt. Nach Alanat-Reduktion erhält man das Diol 16, das mit Acetanhydrid neben dem Diacetat 18 auch das Phenolacetat 17 liefert. Letzteres ergibt mit Mangandioxid den Aldehyd 19, so daß auch an der Natur des heterocyclischen Ringes kein Zweifel besteht. Die nicht völlig zusammenfallenden Signale der aromatischen Protonen lassen erkennen, daß ein unsymmetrisch substituierter Aromat vorliegt (s. Tabelle 1). Das Substitutionsmuster folgt aus den nach Eu(fod)<sub>3</sub>-Zusatz beobachteten Verschiebungen sowie aus den Daten der Umwandlungsprodukte. Würden die Methoxygruppen an C-2 und C-6

stehen, wären die fast gleichen Eu(fod)<sub>3</sub>-Shifts für die aromatischen Protonensignale nicht verständlich. Auch die hohe Lage von 2-H im Spektrum von 19 ist mit der angegebenen Konstitution besser vereinbar. Offenbar kann die Aldehyd-Seitenkette nicht in der Ebene des Aromaten liegen. Dadurch gelangt 2-H in den Shielding-Bereich der CO-Gruppe. 15 ist ein bisher nicht beobachteter Naturstofftyp.

Die oberirdischen Teile enthalten neben 2, 3 und 6–10 mehrere Sesquiterpenlactone, die nur teilweise rein erhalten werden konnten. Bei den polareren Verbindungen handelt es sich nach den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (s. Tabelle 2) zweifellos um Derivate der früher aus einer *Isocarpha*-Art isolierten Atripliciolide [6], die den Buddleinen [7] und dem Ciliarin [8] nahestehen. Während 20 rein erhalten werden konnte, gelang die Trennung der Hydroxyester 21–23 nicht. Auch die daraus erhaltenen Acetate 24–26 konnten nicht getrennt werden. Da jedoch die Ester in unterschiedlicher Konzentration vorliegen, lassen sich die NMR-Daten ohne Schwierigkeiten zuordnen, insbesondere, wenn man Doppelresonanz-Experimente mit heranzieht. Modell-Betrachtungen zeigen, daß die O-Funktionen an C-9 wahrscheinlich  $\alpha$ -ständig angeordnet sind. Daß die freie OH-Gruppe an C-15 steht, folgt klar aus der beobachteten Verschiebung des Signals von 15-H nach Acetylierung. Die isolierten Heliangolide sind strukturell den aus *C. zacatechichi* isolierten Lactonen nahe verwandt.

Die polarsten Anteile enthalten schließlich noch drei weitere Germacranolide, bei denen es sich wiederum um Diester handelt, die durch mehrfache DC getrennt werden konnten. Alle drei Verbindungen enthalten acht O-Atome, so daß neben den aus den spektroskopischen Daten klar erkennbaren Funktionen (OH, 2  $\times$  CO<sub>2</sub>R und Methylenlacton) noch eine weitere O-Funktion vorhanden sein muß. Alle Daten sind am besten mit den Konstitutionen 27–29 vereinbar (s. Tabelle 3). Entsprechend liefert 27 mit Boranat ein Diol, bei dem erwartungsgemäß zusätzlich die Exomethylengruppe reduziert wird. Bemerkenswert ist, daß die Signale der olefinischen Protonen der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-

\* 165. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 164. Mitt.: Bohlmann, F. und Czerson, H. (1979) *Phytochemistry*, 18, 115.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **13**–**19** (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard)

|      | 13             | 14             | 15             | $\Delta^*$ | 16            | 17            | 18            | 19            |
|------|----------------|----------------|----------------|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 2-H  | —              | —              | <i>d</i> 6.20† | 0.22       | <i>d</i> 6.22 | <i>d</i> 6.19 | <i>d</i> 6.19 | <i>d</i> 5.84 |
| 3-H  | <i>s</i> 6.57  | <i>s</i> 6.58  | —              | —          | —             | —             | —             | —             |
| 5-H  | —              | —              | —              | —          | —             | —             | —             | —             |
| 6-H  | —              | —              | <i>d</i> 6.18† | 0.35       | <i>d</i> 6.10 | <i>d</i> 6.05 | <i>d</i> 6.05 | <i>d</i> 6.20 |
| 7-H  | <i>dq</i> 6.35 | <i>dq</i> 6.32 | —              | —          | <i>s</i> 4.21 | <i>d</i> 4.20 | <i>s</i> 4.67 | <i>s</i> 9.81 |
| 8-H  | <i>dq</i> 6.18 | <i>dq</i> 6.10 | —              | —          | —             | —             | —             | —             |
| 9-H  | <i>dd</i> 1.88 | <i>dd</i> 1.86 | —              | —          | —             | —             | —             | —             |
| 10-H | —              | —              | <i>s</i> 2.26  | 1.01       | <i>s</i> 1.84 | <i>s</i> 1.83 | <i>s</i> 1.85 | <i>s</i> 2.28 |
| 11-H | —              | —              | <i>s</i> 2.02  | 0.44       | <i>s</i> 1.75 | <i>s</i> 1.68 | <i>s</i> 1.68 | <i>s</i> 1.90 |
| OMe  | <i>s</i> 3.81  | <i>s</i> 3.90  | <i>s</i> 3.86  | 0.09       | <i>s</i> 3.89 | <i>s</i> 3.82 | <i>s</i> 3.81 | <i>s</i> 3.82 |
|      |                |                | <i>s</i> 3.78  | 0.05       | <i>s</i> 3.73 | <i>s</i> 3.76 | <i>s</i> 3.75 | <i>s</i> 3.72 |
| OCOR | <i>qq</i> 2.88 | —              | —              | —          | —             | —             | —             | —             |
|      | <i>d</i> 1.33  | —              | —              | —          | —             | —             | —             | —             |
| OAc  | —              | —              | —              | —          | —             | <i>s</i> 2.35 | <i>s</i> 2.32 | <i>s</i> 2.33 |
|      |                |                |                |            |               |               | <i>s</i> 2.01 | —             |

$J$  (Hz): bei **13/14**: 7,8 = 16; 7,9 = 1; 8,9 = 7; OCOR: 2',3' = 7; **13**–**19**: 2,6 = 2,5; bei **17**: 7, OH = 6.

\*  $\Delta$ —Werte nach Zusatz von *ca* 0.2 Äquivalenten  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . † ABq.

gruppierung ungewöhnliche chemische Verschiebungen aufweisen. Modell-Betrachtungen zeigen jedoch, daß bei Vorliegen einer Wasserstoffbrücke die Doppelbindung nicht in der Ebene der CO-Gruppe liegen kann. Dadurch fehlt der Elektronenzug der Ketogruppe. Auch im IR-Spektrum liegt die CO-Schwingung bei  $1735\text{ cm}^{-1}$ , was für ein konjugiertes Keton ungewöhnlich ist.

Die Frage der Stereochemie an den verschiedenen Asymmetriezentren ist nicht einfach zu klären. Nimmt man jedoch die Beobachtung, daß bei dem durch Reduktion von **27** erhaltenen Alkohol **30** das Signal für 4-H um 0.44 ppm und besonders auch das für  $7\alpha$ -H stark zu tieferen Feldern verschoben wird, so folgt daraus nach Modell-Betrachtungen, daß das 4-H  $\beta$ -ständig sein muß, da der Angriff des Boranats zweifellos von der  $\alpha$ -Seite erfolgt und so das  $7\alpha$ -H und das 4-H in den Deshielding-Bereich der  $1\beta$ -OH-Gruppe gelangt. Wenn diese Überlegungen zutreffen, folgt daraus weiterhin, daß bei **27**–**29** eine Konformation vorliegen dürfte, bei der folgende Winkel im Modell zu beobachten sind: 3,4-H

$\sim 180^\circ$ ; 4,5 $\alpha$ -H  $\sim 165^\circ$ ; 4,5 $\beta$ -H  $\sim 20^\circ$ ; 5 $\alpha$ ,6-H  $90^\circ$ ; 5 $\beta$ ,6H  $\sim 0^\circ$ ; 6,7-H  $\sim 90^\circ$ ; 7,8-H  $\sim 90^\circ$ ; 8,9-H  $\sim 180^\circ$ . Dieses würde mit den beobachteten Kopplungen gut in Einklang stehen. Auch die  $\beta$ -Stellung der 11-Methylgruppe bei **30** ist nach der beobachteten Kopplung  $J_{7,11}$  wahrscheinlich. Somit sind die angegebenen Konfigurationen weitgehend sicher. **27**–**29** sind offensichtlich nahe verwandt mit **20**–**23** und den aus *Calea zacatechichi* isolierten Lactonen.

Für einen Teil der Gattung *Calea* läßt sich also sagen, daß hier derartige Lactone charakteristisch sind. Jedoch gibt es eine zweite Gruppe, bei der Lactone fehlen. Hier findet man Acetylenverbindungen vom Typ des Dehydrofalcarinons [1, 2]. Weitere chemische und taxonomische Untersuchungen müssen zeigen, ob die Gattung evtl. aufgeteilt werden sollte.

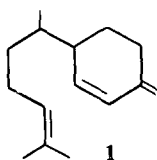
#### EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9,  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H}$ -NMR: Bruker WH 270,  $\delta$ -Werte,

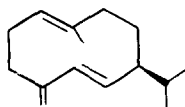
Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **20**–**26** (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard).

|               | 20               | 21                 | 22                 | 23                 | 24                 | 25                 | 26                 |
|---------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 2-H           | <i>s</i> 5.62    | <i>s</i> 5.73      | <i>s</i> 5.73      | <i>s</i> 5.74      | <i>s</i> 5.73      | <i>s</i> 5.73      | <i>s</i> 5.74      |
| 5-H           | <i>dq</i> 5.99   | <i>s</i> (br) 6.28 | <i>s</i> (br) 6.28 | <i>s</i> (br) 6.28 | <i>s</i> (br) 6.31 | <i>s</i> (br) 6.31 | <i>s</i> (br) 6.31 |
| 6 $\beta$ -H  | <i>ddq</i> 5.23  | <i>s</i> (br) 5.14 | <i>s</i> (br) 5.14 | <i>s</i> (br) 5.14 | <i>s</i> (br) 5.13 | <i>s</i> (br) 5.13 | <i>s</i> (br) 5.13 |
| 7 $\alpha$ -H | <i>dddd</i> 3.91 | <i>s</i> (br) 4.00 | <i>s</i> (br) 4.00 | <i>s</i> (br) 4.00 | <i>s</i> (br) 3.98 | <i>s</i> (br) 3.98 | <i>s</i> (br) 3.98 |
| 8 $\alpha$ -H | <i>dd</i> 5.07   | <i>dd</i> 4.91     | <i>dd</i> 4.95     | <i>dd</i> 4.97     | <i>dd</i> 4.90     | <i>dd</i> 4.94     | <i>dd</i> 4.97     |
| 9 $\beta$ -H  | <i>dd</i> 4.10   | <i>d</i> 5.37      | <i>d</i> 5.38      | <i>d</i> 5.46      | <i>d</i> 5.37      | <i>d</i> 5.38      | <i>d</i> 5.45      |
| 13-H          | <i>d</i> 6.36    | <i>d</i> 6.30      | <i>d</i> 6.33      | <i>d</i> 6.30      | <i>d</i> 6.35      | <i>d</i> 6.33      | <i>d</i> 6.31      |
| 13'-H         | <i>d</i> 6.05    | <i>d</i> 5.45      | <i>d</i> 5.41      | <i>d</i> 5.39      | <i>d</i> 5.46      | <i>d</i> 5.41      | <i>d</i> 5.39      |
| 14-H          | <i>s</i> 1.58    | <i>s</i> 1.44      | <i>s</i> 1.46      | <i>s</i> 1.47      | <i>s</i> 1.44      | <i>s</i> 1.45      | <i>s</i> 1.47      |
| 15-H          | <i>dd</i> 2.06   | <i>s</i> (br) 4.41 | <i>s</i> (br) 4.41 | <i>s</i> (br) 4.41 | <i>ddd</i> 4.84    | <i>ddd</i> 4.84    | <i>ddd</i> 4.84    |
|               |                  |                    |                    |                    | <i>ddd</i> 4.77    | <i>ddd</i> 4.77    | <i>ddd</i> 4.77    |
| OH            | <i>d</i> 2.74    | —                  | —                  | —                  | —                  | —                  | —                  |

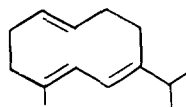
$J$  (Hz): bei **20**: 5,6 = 3,5; 5,15 = 6,15 = 2; 6,7 = 4; 7,8 = 1,5; 7,13 = 3; 8,9 = 5; 9,OH = 6,5; bei **21**–**23**: 5,15 = 1,5; 6,7 = 2; 6,15 = 1; 7,13 = 2,5; 7,13' = 2; 7,8 = 1,5; 8,9 = 5,5; bei **24**–**26**: 15,15' = 13. OMeacr: bei **20**: *dq* 6.05, *dq* 5.65, *dd* 1.88; bei **21**–**26**: *s*(br) 6.09, *dq* 5.69, *dd* 1.88; OiVal: *d*(br) 2.36 (2H), *m* 1.5 (1H), *d* 1.03 (6H,  $J$  = 7); OSen: *s*(br) 5.83, *d* 2.25, *d* 2.10; OAng: *qq* 6.33, *dq* 2.09, *dq* 2.00; OAc: *s* 2.11.



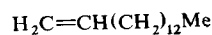
1



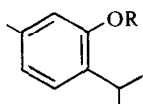
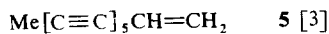
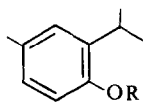
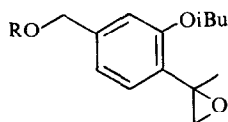
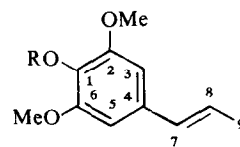
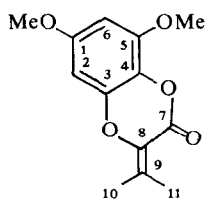
2



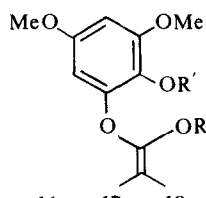
3

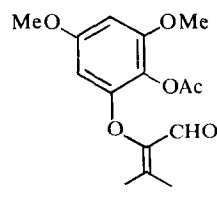


4

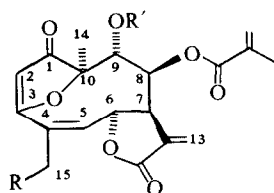

 6 R = H  
7 R = iBu\* [9]

 8 R = H [10]  
9 R = iBu [10]  
10 R = Me [11]

 11 R = iBu [12]  
12 R = Mebu [12]

 13 R = iBu  
14 R = H


16


 17 R = H  
R' = H

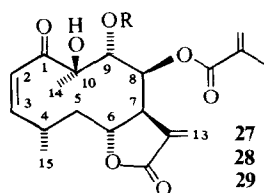
 18 H  
Ac  
Ac


19

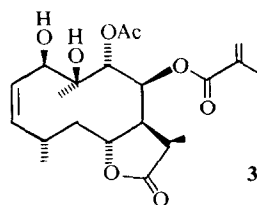


20

|    | 20 | 21   | 22  | 23  | 24   | 25  | 26  |
|----|----|------|-----|-----|------|-----|-----|
| R  | H  | OH   | OH  | OH  | OAc  | OAc | OAc |
| R' | H  | iVal | Sen | Ang | iVal | Sen | Ang |



27

 27 R = Ac  
28 R = Meacr  
29 R = Ang


30

\* iBu = Isobutyryl; Mebu = Methylbutyryl; iVal = Isovaleryl; Sen = Seneciyl; Ang = Angeloyl; Meacr = 2-Methylacryloyl.

Tabelle 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 27–30 (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

|               | 27           | $\text{C}_6\text{D}_6$ | $\Delta^*$ | 28           | 29         | 30            |
|---------------|--------------|------------------------|------------|--------------|------------|---------------|
| 1-H           | —            | —                      | —          | —            | —          | d 4.51        |
| 2-H           | d 6.61       | d 6.01                 | 0.15       | d 6.64       | d 6.64     | } s(br) 5.34† |
| 3-H           | dd 6.03      | dd 4.97                | 0.08       | dd 6.03      | dd 6.02    |               |
| 4-H           | dddq 3.13    | dddq 2.80              | 0.12       | dddq 3.13    | dddq 3.14  | m 3.57        |
| 5 $\alpha$ -H | ddd 1.84     | ddd 1.25               | 0.05       | ddd 1.84     | ddd 1.84   | ddd 1.81      |
| 5 $\beta$ -H  | ddd 1.45     | ddd 0.95               | 0.04       | ddd 1.45     | ddd 1.45   | ddd 1.68      |
| 6 $\beta$ -H  | dd 4.62      | dd 4.38                | 0.15       | dd 4.62      | dd 4.64    | dd 4.74       |
| 7 $\alpha$ -H | s(br) 2.65   | s(br) 2.48             | 0.29       | s(br) 2.66   | s(br) 2.66 | d(br) 4.34    |
| 8 $\alpha$ -H | } s(br) 5.62 | dd 5.97                | 0.29       | } s(br) 5.70 | dd 5.68    | d(br) 5.52    |
| 9 $\beta$ -H  |              | d 5.68                 | 0.25       |              | d 5.75     | d 5.44        |
| 11-H          | —            | —                      | —          | —            | —          | dq 2.84       |
| 13-H          | d 6.33       | d 6.18                 | 0          | d 6.32       | d 6.32     | } d 1.11      |
| 13'-H         | d 5.54       | d 5.23                 | -0.11      | d 5.83       | d 5.83     |               |
| 14-H          | s 1.36       | s 1.09                 | 0.21       | s 1.34       | s 1.34     | s 1.30        |
| 15-H          | d 1.15       | d 0.59                 | 0.07       | d 1.15       | d 1.15     | d 1.05        |
| 8-OCOR        | s(br) 6.03   | dq 6.21                | 0.06       | dq 5.93      | dq 5.95    | dq 6.08       |
|               | dq 5.55      | dq 5.19                | 0.03       | dq 5.47      | dq 5.47    | dq 5.59       |
|               | dd 1.84      | dd 1.84                | 0.04       | dd 1.76      | dd 1.77    | dd 1.87       |
| 9-OCOR        | s 2.02       | s 1.64                 | 0.07       | dq 6.13      | qq 6.15    | s 1.94        |
|               |              |                        |            | dq 5.61      | dq 1.97    |               |
|               |              |                        |            | dd 1.88      | dq 1.82    |               |

\*  $\Delta$ —Werte nach Zusatz von ca 0.05 Äquivalenten  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ; † nach Zusatz von  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 2H ddd 5.01, 3H ddd 4.87; J(Hz): 2,3 = 12; 3,4 = 11.5; 4,5 $\alpha$  = 12; 4,5 $\beta$  = 5.5; 4,15 = 6.5; 5 $\alpha$ ,5 $\beta$  = 13; 5 $\alpha$ ,6 $\beta$  = 4.5; 5 $\beta$ ,6 $\alpha$  = 11; 7 $\alpha$ ,8 $\alpha$  = 2; 7 $\alpha$ ,13 = 1.5; 8 $\alpha$ ,9 $\beta$  = 9.5; OMeacr: 3',4' = 1; 3',3' = 1; OAng: 3',4' = 7; 3',5' = 4'; 5' = 1.5; OSen: 2',4' = 2',5' = 1.5; bei 30: 1,2 = 3; 1,3 = 1.5; 2,3 = 11; 2,4 = 1.5; 3,4 = 12; 5 $\beta$ ,6 $\beta$  = 5.5; 7,11 = 10; 11,13 = 7.

TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkt-einlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter,  $\text{CHCl}_3$ ; CD: Dichrograph Mark III, R. J.,  $\text{Et}_2\text{O}$ . Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile (in Guatemala gesammelt, Herbar Nr. RMK 7366) extrahierte man mit  $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1: 2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt.-St. II) und weiter durch DC (Si gel, GF 254,  $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol-Gemische als Laufmittel). Bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Proben. 235 g Wurzeln ergaben 20 mg 1, 15 mg 3, 5 mg 4, 0.5 mg 5, 106 mg 6 und 8 (ca 1:1), 250 mg 7 und 9 (ca 1:1), 5 mg 11, 5 mg 12, 30 mg 13 ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:10), 10 mg 16 ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1:3), während 150 g oberirdische Teile 75 mg 2, 50 mg 3, 50 mg 6 und 8 (ca 1:1), 60 mg 10, 3 mg 20 ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), 18 mg 21–23 (ca 2:1:3), 50 mg 27 ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), 4 mg 28 ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) und 4 mg 29 ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) lieferten.

6-Methoxy-isoeugenol-isobutyrat (13). Farbloses Öl. IR: PhOCOR 1760; trans CH=CH 960; Aromat 1600, 1510  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$  m/e 264.137 (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$  264.136) (5%); —  $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  194 (100); 194 —  $\text{Me}$  179 (5). 20 mg 13 in 5 ml absol.  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzte man mit 20 mg  $\text{LiAlH}_4$ . Nach 5 min zersetzte man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und erhielt nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1: 3) 10 mg 15, farbloses Öl. IR: OH 3600  $\text{cm}^{-1}$ .

Caleurticin (15). Farbloses Öl. IR: Lacton 1755; C=COR 1630; Aromat 1605, 1510  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$  m/e 250.084 (ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$  250.074) (100%); — CHO 221 (18); —  $\text{C}_3\text{H}_6$  208 (28); 208 —  $\text{Me}$  193 (8).

10 mg 15 in 3 ml absol.  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzte man mit 10 mg  $\text{LiAlH}_4$ . Nach 10 min zersetzte man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Man erhielt 8 mg 16, farbloses Öl. IR: OH (brückengebunden) 3560; Aromat 1625, 1510  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$  m/e 254.115 (ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5$  254.115) (80%); —  $\text{H}_2\text{O}$  236 (65); 236 —  $\text{Me}$  221 (100); 221 — CO 193 (82). 8 mg 16 ließ man in 1 ml Acetanhydrid 4 hr bei RT stehen. Nach Eindampfen i. Vak. trennte man durch DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Petrol 1: 3) und erhielt 4 mg 17 [MS:  $\text{M}^+$  m/e 296 ( $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$ ) (42%); — AcOH 236 (100)] und 4 mg 18. MS:  $\text{M}^+$  m/e 338 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_7$ ) (5%); — Keten 296 (38); 296 — AcOH 236 (100). 4 mg 17 in 2 ml

$\text{Et}_2\text{O}$  rührte man 3 hr mit 50 mg  $\text{MnO}_2$ . Man erhielt 3 mg 19, farbloses Öl.  $^1\text{H-NMR}$  s. Tabelle 1.

9 $\alpha$ -Hydroxy-atriliolid-8-O-[2-methylacrylat] (20). Zähes farbloses Öl. IR: OH 3600; Methylenlacton 1770; C=CCO<sub>2</sub>R 1720; CO 1740  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$  m/e 360.122 (ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_7$  366.121) (3%); —  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$  69 (100).

9 $\alpha$ -[Isovaleryloxy- bzw. seneciolyloxy- bzw. angeloyloxy]-15-hydroxy-atriliolid-8-O-[2-methylacrylat] (21–23). Farbloses, öliges, nicht trennbares Gemisch. IR: OH 3600; Methylenlacton 1770; CO, CO<sub>2</sub>R 1720; C=C 1650, 1600  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$  m/e 460.173 und 458.158 (ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_9$  460.173 und für  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_9$  458.158); —  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$  bzw.  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$  (Keten) 376;  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$  85;  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83;  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$  69.

10 mg 21–23 in 1 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  erwärmte man 1 hr auf 70°. Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) erhielt man 12 mg 24–26, nicht trennbares farbloses Öl.  $^1\text{H-NMR}$  s. Tabelle 2. CD:  $\Delta\epsilon_{342}$  0.8;  $\Delta\epsilon_{327}$  1.1;  $\Delta\epsilon_{315}$  1.0;  $\Delta\epsilon_{260}$  1.5;  $\Delta\epsilon_{222}$  10.0.

Caleurticolidacetat (27). Farblose Kristalle aus  $\text{Et}_2\text{O}$ . Schmp. 168°. IR: OH (brückengebunden) 3480; Methylenlacton 1775; 1690; OAc 1745, 1230; CO 1735; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$  m/e 406.163 (ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_8$  406.163) (15%); —  $\text{H}_2\text{O}$  388 (5); — AcOH 346 (25);  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$  69 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\text{D}} = \frac{589}{-26.5} \quad \frac{578}{-27.7} \quad \frac{546}{-32.0} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-60.0} \quad (c = 0.5).$$

CD:  $\Delta\epsilon_{217} = -28.1$ .

10 mg 27 in 2 ml MeOH versetzte man mit 20 mg  $\text{NaBH}_4$ . Nach 12 hr Stehen bei RT zersetzte man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und erhielt nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) 7 mg 30, farbloses Öl. MS:  $\text{M}^+$  m/e 410.194 (ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_8$  410.194) (1.5%); —  $\text{H}_2\text{O}$  392 (0.5); — AcOH 350 (0.5);  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$  69 (100).

Caleurticolid-[2-methylacrylat] (28). Zähes, farbloses Öl. IR: OH (brückengebunden) 3480; Methylenlacton 1770; CO 1735; C=CCO<sub>2</sub>R 1720  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$  m/e 432.178 (ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_8$

432.178) (5%);  $-\text{H}_2\text{O}$  414 (5);  $-\text{CO}$  404 (6);  $-\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  346 (8);  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$  69 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-26.8} \quad \frac{578}{-28.0} \quad \frac{546}{-32.2} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-61.0} \quad (c = 0.2).$$

*Caleurticolid-angelicat* (29). Farblose Kristalle aus  $\text{Et}_2\text{O}$ , Schmp.  $158.5^\circ$ , IR: OH (brückengebunden) 3480; Methyl-lacton 1775, 1690;  $\text{CO}$  1735;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$   $1720 \text{ cm}^{-1}$  MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  446.194 (ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8$  446.194) (5%);  $-\text{H}_2\text{O}$  428 (3);  $-\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  360 (5);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100);  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$  69 (55).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-27} \quad \frac{578}{-28} \quad \frac{546}{-32} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-61^\circ} \quad (c = 0.25).$$

*Anerkennung*—Herrn Dr. R. M. King, Smithsonian Institution, Washington, danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

## LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* **16**, 1065.
2. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1177.
3. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
4. Freise, F. W. (1934) *Perfum. Essent. Oil Rec.* **25**, 39.
5. Bagby, M. O., Siegl, W. O. und Wolff, I. A. (1965) *J. Am. Oil Chem. Soc.* **42**, 50.
6. Bohlmann, F., Mahanta, P. K., Natu, A. A., King, R. M. und Robinson, H. (1978) *Phytochemistry* **17**, 471.
7. Guerrero, C., Santana, M. und Romo, J. (1976) *Rev. Latinoam. Quim.* **7**, 41.
8. Herz, W. und Bhat, S. V. (1972) *J. Org. Chem.* **37**, 906.
9. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1972) *Tetrahedron Letters* 2827.
10. 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.
11. Bohlmann, F., Knoll, K. H., Zdero, C., Mahanta, P. K., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., Le Van, N., Abraham, W. R. und Natu, A. A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 965.
12. Bohlmann, F., Niedballa, U. und Schulz, J. (1969) *Chem. Ber.* **102**, 864.