

S. Monrad-Krohn Juell, Rudolf Hansen und Hellmut Jork

Neue Substanzen aus ätherischen Ölen verschiedener *Artemisia*-Species, 1. Mitt.

Spathulenol, ein azulenogener Sesquiterpenalkohol

Aus dem Fachbereich Analytische und Biologische Chemie der Universität des Saarlandes
(Eingegangen am 6. Juni 1975).

Aus den durch Wasserdampfdestillation gewonnenen ätherischen Krautölen von *Artemisia vulgaris* L. sowie *Artemisia dracunculus* L. wurde erstmals der Sesquiterpenalkohol Spathulenol isoliert und charakterisiert.

Substances First Isolated from the Essential Oils of two *Artemisia*-Species, 1.

Spathulenol, an Azulenogenic C₁₅-Alcohol

Spathulenol is one of the sesquiterpenic alcohols which is isolated from the essential oils of *Artemisia vulgaris* L. and *Artemisia dracunculus* L.. It is the first time this substance has been found in these volatile oils.

1. Einleitung

Bei phytochemischen Untersuchungen an verschiedenen Beifuss-Arten, die als Arznei- und/oder Gewürzpflanzen verwendet werden, fiel im ätherischen Öl sowohl von *Artemisia vulgaris* L. als auch von *Artemisia dracunculus* L. eine polare Substanz auf, die bei allen mikroanalytischen Vorproben gleiches Verhalten zeigte und bislang in beiden Ölen unbekannt war. Ihre Strukturaufklärung wird nachfolgend beschrieben.

2. Durchführung der Untersuchungen

2.1 Chromatographische Isolierung und orientierende Charakterisierung

Die zu identifizierende Verbindung aus der Alkoholfraktion der genannten ätherischen Öle wurde säulenchromatographisch über Kieselgel und silbernitratimprägniertes Kieselgel isoliert. Erhalten wurde eine dickflüssige Fraktion, die auf paraffinimprägnierten Kieselgel-Schichten im hRf-Wertbereich der C₁₅-Alkohole lag¹⁾.

Auf silbernitratimprägnierten Kieselgelschichten besaß die gewonnene Verbindung den gleichen hRf-Wert wie β -Eudesmol oder Junenol, die eine exocyclische

1 E. Stahl und H. Jork in E. Stahl: Handbuch der Dünnschicht-Chromatographie, Kap. J, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967.

Doppelbindung besitzen. Im Gegensatz zu diesen Substanzen deutete der positive Ausfall der EP-Reaktion^{2,3)} beim Besprühen des Chromatogrammes möglicherweise auf das Vorliegen eines C₅-/C₇-Ring-Grundgerüsts oder eines Furan-Derivates hin⁴⁾.

2.2 Allgemeine und physikalisch-chemische Angaben

Die chromatographisch einheitliche Verbindung war farblos und zähflüssig, ihr Geruch erdig-aromatisch und ihr Geschmack bitter würzig. Sie besaß einen Brechungsindex von $n_{20}^D = 1,5088$ und einen Siedepunkt von 269–270°. Die spezifische Drehung wurde mit $[\alpha]_{589}^{22} = +5,7^\circ$ und $[\alpha]_{546}^{22} = +6,5^\circ$ bestimmt. Aus der Elementaranalyse und der massenspektroskopischen Untersuchung ergab sich für die Verbindung die Summenformel C₁₅H₂₄O und ein Molekulargewicht von 220.

2.3 Bestimmung des Cyclisierungsgrades

Nach der C=C-Äquivalenzregel enthält eine Substanz mit der genannten Summenformel vier ungesättigte Strukturelemente (C=C-Doppelbindungen und/oder cyclische Systeme)⁵⁾. Die Mikrohydrierung zeigte, daß nur eine C=C-Doppelbindung vorlag. Also mußte die isolierte Substanz ein tricyclisches Grundgerüst aufweisen. Die vom positiven Ausfall der EP-Reaktion herrührende Vermutung, daß ein C₅/C₇-Ring-Gerüst vorlag, konnte durch mikroanalytische S-Dehydrierung^{6,7)} erhärtet werden. Es bildete sich neben anderen farblosen Dehydrierungsprodukten Guajazulen, das sowohl dünn-schicht-chromatographisch als auch infrarotspektroskopisch⁸⁾ und durch direkte Remissionsmessungen an entsprechenden Chromatogrammzonen identifiziert werden konnte^{9–11)}.

2.4 Bestimmung der Substituenten

2.4.1 Sauerstofffunktion

Aufgrund der Elementaranalyse liegt im Molekül eine Sauerstofffunktion vor, die nach spektroskopischen Untersuchungen einer Hydroxylgruppe zuzuordnen ist (Abb. 1 und 2). Es kann sich nur um eine sekundäre oder tertiäre OH-Gruppe handeln,

2 A. Müller, J. prakt. Chem. 151, 233 (1938); 153, 77 (1939).

3 E. Stahl, Dtsch. Apoth. Ztg. 93, 197 (1953).

4 S. Datta, Dissertation, Saarbrücken 1970.

5 D.H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1968.

6 I. Bungert-Hansing und H. Jork, Z. analyt. Chem. 268, 203 (1974).

7 E. Stahl und Th.K.B. Müller, Z. analyt. Chem. 271, 257 (1974).

8 E. Stahl und W. Schild, J. Chromatogr. 53, 387 (1970).

9 H. Jork, Z. analyt. Chem. 221, 17 (1966).

10 H. Jork, J. Chromatogr. 82, 85 (1973).

11 H. Jork und Lj. Kraus in F. Korte, Methodicum Chemicum Bd. 1, Kap. 2.4, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1974.

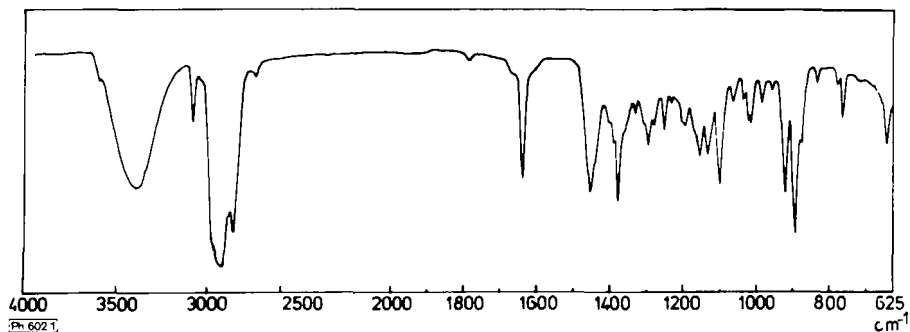


Abb. 1: IR-Spektrum des isolierten Sesquiterpenalkohols (Film zwischen 2 KBr-Preßlingen).

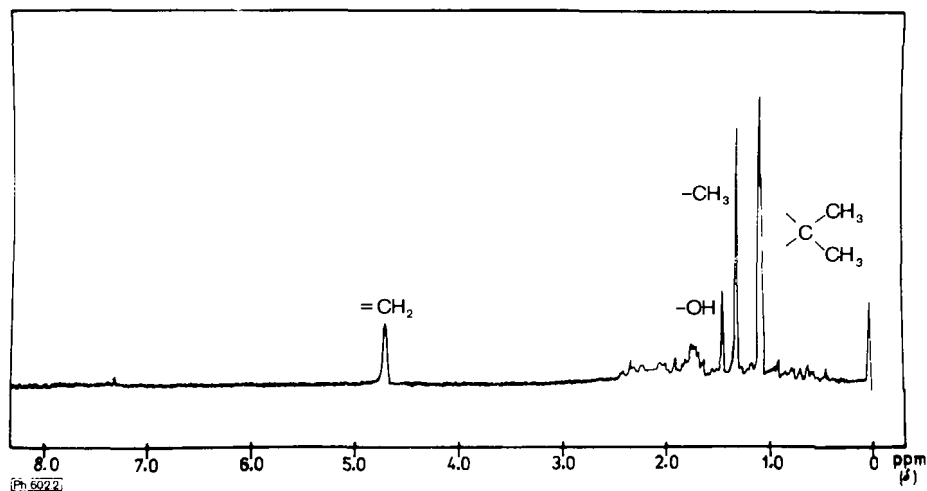


Abb. 2: Protonen-Resonanzspektrum des isolierten Sesquiterpenalkohols in CDCl_3

da die C-O-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei 1095 cm^{-1} auftritt¹²⁾. Für eine tertiäre Hydroxylgruppe spricht auch das in seiner Lage lösungsmittelabhängige (CDCl_3 , CCl_4) Singulett im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 1,43\text{ ppm}^{5,13)$ und das Carbinol-Kohlenstoff-Signal des ^{13}C NMR-off resonance-Spektrums bei $\delta = 80,98\text{ ppm}$.

12 H.J. Hedinger, IR-Spektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1971.

13 S.D. Sasty, M.L. Maheswari, K.K. Chakravarti und S.C. Bhattacharyya, Tetrahedron (London) 23, 1997 (1967).

2.4.2 Cyclopropan-Ring

Charakteristisch für Cyclopropanringe ist im IR-Spektrum¹⁴⁾ eine mittelstarke Bande bei 1000–1020 cm⁻¹. Bei einigen Cyclopropanringen tritt darüber hinaus ein mittelstarkes bis starkes Signal im Bereich von 835–908 cm⁻¹ auf. Es wird der C-H-Nick-Schwingung (wagging-Schwingung) des Cyclopropanringes zugeschrieben. Da die Lage nicht fixiert ist, kann diese Bande nur bedingt zur Erkennung des Cyclopropanringes herangezogen werden^{15–17)}. Im vorliegenden Fall wird das Signal bei 874 cm⁻¹ von der stärker ausgebildeten C-H-Deformationsschwingung der exocyclischen C=C-Doppelbindung teilweise verdeckt. Auch die kürzerwellige Bande wird partiell von der OH-Deformationsschwingung überlagert (daher Doppelbande bei 1010 und 1019 cm⁻¹).

Eine Absicherung für das Vorliegen des Cyclopropanringes brachte das ¹H-NMR-Spektrum. Bei hohem Feld ($\delta = 0,3\text{--}0,7$ ppm) trat ein schwach ausgebildetes Multiplett auf, das zwei Protonen entsprach. Im ¹³CNMR-off-resonance-Spektrum erschienen zwei Dubletts von tertiären Kohlenstoff-Atomen. Ein quartärer Kohlenstoff lieferte unter gleichen Bedingungen ein Signal bei $\delta = 24,89$ ppm. Eine Bestätigung, daß ein Kohlenstoff des Cyclopropanringes tetrasubstituiert sein muß, lieferte das Fehlen der Valenz-Streckungs-Schwingung im IR-Spektrum (3000–3100 cm⁻¹)^{18,19)}.

2.4.3 Methyl- und Methylengruppen

Nachdem feststand, daß ein tricyclischer, einfach ungesättigter, azulenogener Alkohol vorliegen muß, war zu entscheiden, wie die vier verbleibenden C-Atome angeordnet sind. Aufgrund der Komplex-Chromatographie an Silbernitrat-Kieselgelschichten wurde vermutet, daß die vorhandene C=C-Doppelbindung exocyclisch auftritt. Diese Hypothese wurde durch das 2-Protonensignal einer Methylengruppe im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 4,71$ ppm (Abb. 2) und ein Triplet im ¹³C-off-resonance-Spektrum bei $\delta = 106,40$ ppm bestätigt. Ebenfalls kann die Bande bei $\delta = 153,39$ ppm dem disubstituierten olefinischen Kohlenstoff zugeordnet werden. Die IR-Signale bei 3079, 1780, 1635 und 889 cm⁻¹ erhärten die Aussage. Endocyclische Doppelbindungsbanden waren nicht zu erkennen.

Die verbleibenden drei C-Atome mußten von Methylgruppen stammen, von denen zwei den beiden CH₃-Gruppen am Cyclopropanring zuzuordnen waren. Bei 1375 cm⁻¹ erschien im IR-Spektrum nur eine symmetrische Spreizschwingungs-

14 L.J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Dietrich Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1966.

15 J.D. Bartleson, R.E. Burk und H.P. Lankelma, J. Amer. chem. Soc. 68, 2513 (1946).

16 J.M. Derfer, E.E. Pickett und C.E. Boord, J. Amer. chem. Soc. 71, 2482 (1949).

17 J. Slabey, J. Amer. chem. Soc. 76, 3604 (1954).

18 A.R.H. Cole, J. chem. Soc. (London) 1954, 3807.

19 M. Horak, S. Smejkal und J. Farkas, Coll. Czech. Chem. Comm. 28, 2280 (1963).

bande, die als ungespaltenes Signal einer geminalen Dimethylgruppe entsprach²⁰⁾. Im ¹H-NMR-Spektrum lieferten diese beiden Methylgruppen ein angedeutetes Dublett bei $\delta = 1,05$ ppm, das beim Arbeiten mit Eu(DPM)₃ als Shiftreagenz deutlich aufgespalten wurde. Die induzierte Verschiebung zu niederem Feld mußte für beide Methylgruppen unterschiedlich sein. Im entkoppelten Breitband ¹³CNMR-Spektrum könnten die beiden Signale bei $\delta = 26,13$ und $26,84$ ppm den Kohlenstoffatomen C-12 und C-13 entsprechen.

Die verbleibende dritte CH₃-Gruppe zeigte im ¹H-NMR-Spektrum ein 3-Protonensignal bei $\delta = 1,28$ ppm, das deutlich gegenüber der unbeeinflussten Lage zwischen $\delta = 0,8$ und $1,0$ ppm zu niederem Feld verschoben war. Diese paramagnetische Verschiebung war dadurch zu erklären, daß sich sowohl die Methyl- als auch die Hydroxylgruppe am gleichen C-Atom befanden. Auch hier lieferte die Bestimmung der Peakverschiebung mit Eu(DPM)₃ die endgültige Bestätigung (vgl. 3.4.10).

2.5 Diskussion der Untersuchungsergebnisse und Aufstellung einer Strukturformel

Nach den aufgeführten Informationen handelt es sich bei der neu isolierten Substanz um einen optisch aktiven azulenogenen Alkohol mit einem Cyclopropanring. Mit diesem Grundgerüst kommen nur Aromadendren-(1)- oder Allo-Aromadendren-(2)-Derivate infrage²¹⁾, sofern das aus der Koralle *Lemnalia africana* isolierte Africanol ausscheidet²²⁾.

Von den in Tabelle 1 aufgeführten Hydroxyl-Derivaten besitzt nur das Spathulenol eine exocyclische C=C-Doppelbindung. Es wurde also geprüft, ob der isolierte Alkohol, der sich auf dem Dünnschicht-Chromatogramm mit Anisaldehyd/Schwefelsäure-Reagens wie die anderen Aromadendren-Derivate blau-violett färbte, während die entsprechenden Allo-Aromadendren-Derivate rötliche Zonen ergaben, dem Spathulenol entsprach. Bei der Dehydratisierung entstand β -Spathulen, das im IR-Spektrum (Abb. 3) die charakteristischen Signale zeigte. Ebenfalls lieferte das Kernresonanz-Spektrum entsprechend übereinstimmende Protonensignale²³⁾.

Als weiteres Derivat wurde aus dem Spathulenol der 3,5-Dinitrobenzoesäureester hergestellt. Sein Schmelzpunkt lag bei 164° und ergab mit der authentischen Vergleichsprobe keine Schmelzpunktdepression. Auch die IR-Spektren stimmten überein.

20 M. Horak und J. Pliva, Coll. Czech. Chem. Comm. 25, 1679 (1960).

21 T.K. Devon und A.J. Scott, Handbook of naturally occurring compounds, Vol. II, Academic Press, New York-London 1972.

22 B. Tursch, J.C. Braekman, D. Daloze, P. Fritz, A. Kelecom, R. Karlsson und D. Losman, Tetrahedron Letters (London) 9, 747 (1974).

23 S.J. Terhune, J.W. Hogg und B.M. Lawrence, Phytochem. 13, 865 (1974).

Tab. 1: Zusammenstellung der bisher bekannten Sesquiterpenalkohole, die sich vom Aromadendren (1) oder Allo-Aromadendren (2) ableiten

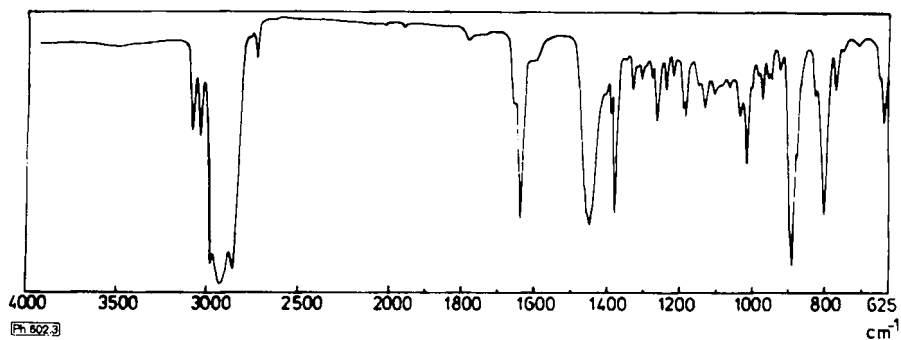
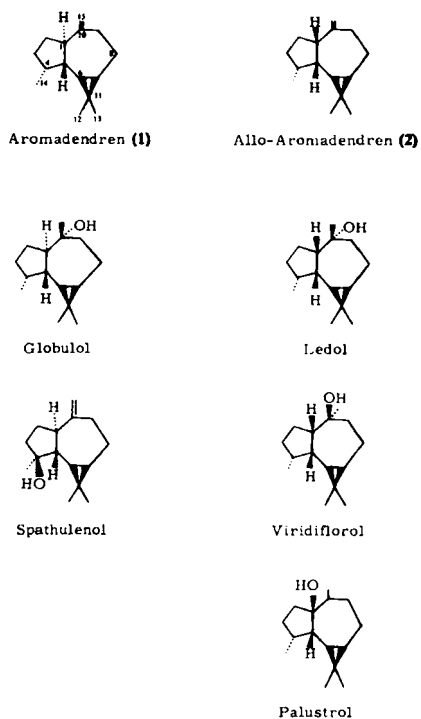


Abb. 3: IR-Spektrum des durch Mikrodehydratisierung erhaltenen β -Spathulens

3. Beschreibung der Versuche

3.1 Gewinnung des ätherischen Öles

100 g getrocknetes Kraut von *Artemisia vulgaris* und *Artemisia dracunculus* wurden mit 500 ml Wasser versetzt und in der Karlsruher Apparatur 5 Std. destilliert. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug 2 ml/Min. Als Vorlage diente Pentan 99proz.

3.2 Chromatographie

3.2.1 Zur *sc* Auftrennung von 1 g Öl wurden 100 g Kieselgel "Merck" (Korngröße 0,06–0,2 mm) eingesetzt. Die Elutionsmittel Dichlormethan und Essigsäureäthylester waren zuvor destilliert.

3.2.2 Zur *sc* Auftrennung der unter 3.2.1 erhaltenen Alkoholfraktion wurde silbernitratimprägniertes Kieselgel (Korngröße 0,06–0,2 mm) verwendet. 3 g Silbernitrat wurden in 60 ml Aqua dest. gelöst, mit 97 g Kieselgel verrieben und während der Nacht bei 50° im Trockenschrank getrocknet. Die Vorbereitung der Säule erfolgte durch Einschleimen des Sorbens mit Dichlormethan.

3.2.3 Zur *dc* Auftrennung des ätherischen Öles dienten 20 x 20 cm große Kieselgel HF₂₅₄ oder silbernitratimprägnierte Kieselgel-Schichten (3proz. AgNO₃). Schichtdicke: ~ 180 µm.

3.2.4 Die Auftrennung der Alkoholfraktion in die beiden Gruppen der C₁₀- und C₁₅-Alkohole erfolgte nach der "reversed-phase-technic". Zur Imprägnierung wurden Kieselgel-DC-Platten mit einer 5proz. Paraffinum subliquidum/Petroläther-Lösung 15 cm hoch entwickelt. Nach Verdunsten des Petroläthers im Ventilatorstrom wurden die vorbereiteten Lösungen auf die zuvor markierten Startzonen aufgetragen. Entwickelt wurde mit paraffingesättigtem 70proz. Methanol p.a.. Die Laufstrecke betrug 10 cm, die Laufzeit 50 Min..

3.2.5 Als Sprühreagentien wurden verwendet:

Anisaldehyd/Schwefelsäure-Reagens: 400 ml Methanol wurden mit 75 ml Eisessig und 2,5 ml Anisaldehyd vermischt. Unter Rühren wurden portionsweise 25 ml konz. Schwefelsäure zugegeben. Nach dem Erkalten war das Reagens gebrauchsfertig. Nachbehandlung der besprühten Chromatogramme 10 Min. bei 105°.

EP-Reagens: 0,25 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd wurden in einer Mischung von 50 g Eisessig, 5 g 85proz. Phosphorsäure und 20 ml Wasser gelöst. Nachbehandlung der besprühten Chromatogramme 10 Min. bei 105°.

3.3 Chemische Reaktionen

3.3.1 *Mikrohydrierung*: 5,9 mg Substanz wurden in 5 ml Essigsäureäthylester gelöst mit 3 mg Platinoxid hydriert. Verbrauch H₂: 0,62 ml. Berechnet H₂ für eine C=C-Doppelbindung: 0,65 ml.

3.3.2 *Mikrodehydrierung*: 2 mg Substanz wurden mit 1 mg Sulfur depuratum gut gemischt und in eine Aluminiumkartusche gegeben, die vor dem Einführen in das TAS-Röhrchen hinten verschlossen und vorn düsenartig bis auf etwa 0,5 mm Durchmesser verjüngt wurde. Das TAS-Röhrchen wurde in den auf 200° vorgewärmten TAS-Ofen geschoben. Abstand der Röhrenspitze von der DC-Platte: 0,5–1 mm. Reaktionszeit: 15 Min.

3.3.3 *Dehydratisierung*: 100 mg Substanz wurden in 2,5 ml Pyridin p.a. gelöst und bei 0° mit 0,25 ml frisch destilliertem Thionylchlorid tropfenweise versetzt. Nach 30 Min. wurde das gelbbraune Reaktionsgemisch in einen Schütteltrichter überführt, in dem sich 20 ml Wasser befanden. Zur Abtrennung des Reaktionsproduktes wurde dieser Ansatz 3x mit je 20 ml Dichlormethan p.a. ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt, 2x mit je 25 ml Wasser geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen bei vermindertem Druck und *sc* Reinigung wurde eine zähflüssige Phase erhalten, die mit β -Spathulen identisch war.

3.3.4 Herstellung des 3,5-Dinitrobenzoesäureesters: 70 mg Substanz wurden in 0,35 ml wasserfreiem Benzol p.a. und 0,35 ml wasserfreiem Pyridin p.a. gelöst und mit 144 mg 3,5-Dinitrobenzoylchlorid versetzt. Nach 3 Std. Erhitzen am Rückfluß wurden zu dem erkalteten Ansatz 10 ml Aqua dest. hinzugefügt und 3x mit 5 ml Petroläther (40–60°) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und auf 1 ml eingeeengt. Diese gelb-braune Lösung wurde auf eine 40 cm lange Kieselgelsäule (Durchmesser 10 mm) gegeben. Nach der Elution mit Petroläther-Essigsäureäthylester (95 + 5) erfolgte die Kristallisation des 3,5-Dinitrobenzoesäureesters aus Petroläther. Farblose Nadeln, Schmp. 164°.

3.4 Physikalisch-chemische Bestimmungen

3.4.1 Der Siedepunkt wurde mit einem Tropfen Substanz nach *Pregl/Roth* ermittelt²⁴⁾: Sdp.₇₃₀: 269–270°. Bei mehrmaliger Bestimmung reduzierte er sich durch Bildung von β -Spathulen auf 238°.

3.4.2 Schmp.: Leitz-Schmelzpunktmikroskop. (unkorr.).

3.4.3 Bestimmung der optischen Drehung: Lichtelektrisches Polarimeter A 2 C. Zeiss, Konzentration der Meßlösung: 1,97 g in 100 ml Chloroform p.a..

3.4.4 Brechungsindex: Abbe-Refraktometer bei 20°.

3.4.5 Das Molekulargewicht ergab sich aus dem Massenspektrum mit 220. Varian MAT 311 Massenspektrometer.

3.4.6 Die Elementaranalyse der bei 20–50 Torr über Blaugel getrockneten Substanz wurde nach *Walisch*²⁵⁾ durchgeführt, Sauerstoff als Differenz. C₁₅H₂₄O (220) Ber.: C 81,76 H 10,98 O 7,26; Gef.: C 82,0 H 11,12 O 6,78.

3.4.7 Remissionsspektren: Zeiss Chromatogramm-Spektralphotometer KM 3 direkt von den DC-Platten aufgenommen. Meßanordnung: M-Pr(R); Brenner: H-30-DS bzw. Osram-Glühlampe; Empfänger: 1 P 28-Photomultiplier.

3.4.8 IR-Spektren: Perkin-Elmer IR-Spektralphotometer Modell 257 mit Mikro-Illuminator. Die flüssigen Substanzen wurden als Filme zwischen 2 KBr-Preßlingen gemessen.

3.4.9 ¹H-NMR-Spektren: Varian-Spektrograph A-60. Lösungsmittel: CDCl₃ oder CCl₄. Innerer Standard: TMS.

3.4.10 ¹H-NMR-Spektren nach Eu(DPM)₃-Zugabe: 58,3 mg Substanz wurden in 0,3 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Nach Zugabe von Eu(DPM)₃ im angegebenen Molverhältnis wurde nach Lösung des Shift-Reagenzes die paramagnetische Verschiebung der Protonenbanden bestimmt. Es ergaben sich folgende Meßwerte:

Molverhältnis	Lage der Protonenbanden [ppm]		
Eu(DPM) ₃ : Spathulenol	-CH ₃	>C(CH ₃) ₂	>C = CH ₂
0	1,28	1,05	4,71
0,05	–	1,14/1,18	4,75
0,1	3,26	1,44/1,51	4,89/5,03
0,2	5,07	1,78/2,13	*/ 5,37
0,3	6,61	2,05/2,54	5,28/5,52
0,4	8,32	2,38/3,02	5,47/5,94

* Signal wird von dem der Methylgruppe überdeckt.

²⁴ F. Pregl und H. Roth, Quantitative organische Mikroanalyse; Springer-Verlag, Wien 1958.

²⁵ W. Walisch, Chem. Ber. 94, 2314 (1961).

3.4.11 PFT- ^{13}C MR-Spektren: Bruker HFX-90-Multikern Spektrometer. Das Untersuchungsgut wurde in Deuteriochloroform gelöst und bei 22,6 MHz vermessen. Mit einem 4K-Rechner (Nicolett 290) wurden die Impulsinterferogramme akkumuliert. Die Fourier-Transformation erfolgte mit einem 8K-Rechner. Innerer Standard: TMS. Erhalten wurden die in Tab. 2 angegebenen Werte.

Tab. 2: Daten des ^{13}C NMR-Spektrums des Spathulenols (Breitband und off-resonance)

C-Atom	Frequenz [Hz]	ppm	Hinweis
C ₁₀	3470,91	153,39	disubstituierter, olefinischer Kohlenstoff
C ₁₅	2407,58	106,40	olefinischer Kohlenstoff; im off-resonance-Spektrum: Triplett
C ₄	1832,55	80,98	Carbinol-Kohlenstoff
C ₁ /C ₅	1232,00/1211,88	54,40/53,56	tertiärer Kohlenstoff; im off-resonance-Spektrum: Dublett
C ₃ /C ₉	947,15/882,44	41,86/39,00	im off-resonance-Spektrum: Triplets. Die Verschiebung tritt durch die benachbarte Hydroxylgruppe oder C=C-Doppelbindung auf.
C ₁₂ /C ₁₃	607,41/591,23	26,84/26,13	quartärer Kohlenstoff des Cyclopropanringes: im off-resonance-Spektrum: Singulett
C ₁₁	563,29	24,89	
C ₆ /C ₇	460,34/370,62	20,34/16,38	tertiäre Kohlenstoff-Atome des Cyclopropanringes; im off-resonance-Spektrum: Dubletts

Die drei verbleibenden Signale bei $\delta = 27,62$; 28,73 und 30,09 ppm konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

Wir möchten den Herren Dr. *Bowyer*, Edgbaston, Birmingham, und Dr. *Ghisalberti*, Nedlands, W.A. Australia, bestens für die Überlassung einer authentischen Probe des 3,5-Dinitrobenzoesäureesters des Spathulenols danken.

Unser Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr. G. *Rücker*, 44 Münster, für die Diskussion des ^{13}C -off-resonance-Spektrums und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Gewährung einer Forschungsbeihilfe.