

Ferdinand Bohlmann, Christa Zdero und Nagabushan Rao

Terpenderivate aus höheren Pflanzen, XIX<sup>1)</sup>

## Neue Furanesesquiterpene aus *Euryops*-Arten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 27. Juni 1972)

Die Untersuchung von zwei Vertretern der südafrikanischen Gattung *Euryops* ergibt mehrere neue Furaneremophilan-Derivate (5–9, 11 und 13–22), deren Strukturen durch ihre spektroskopischen Daten geklärt werden.

Terpene Derivatives from Higher Plants, XIX<sup>1)</sup>

New Furane-sesquiterpenes from *Euryops* Species

The investigation of two representatives of the South African genus *Euryops* yields several new furanoeremophilane derivatives (5–9, 11, and 13–22). Their structures are elucidated by means of spectroscopic data.

Die südafrikanische Gattung *Euryops* gehört zu der Tribus *Senecioneae* (Fam. *Compositae*) und ist bisher noch nicht eingehender auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Aus den unverseifbaren Anteilen von *E. floribundus* hat man jedoch zwei Furaneremophilane, das Euryopsonol (1) und das Euryopsol (2) isoliert<sup>2)</sup>.

Derartige Verbindungen findet man in dieser Tribus relativ häufig, während hier Acetylenverbindungen, die in der Familie *Compositae* sehr verbreitet sind, bisher nur aus Vertretern der Gattungen *Arnica*, *Doronicum* und *Gamolepis* isoliert wurden<sup>3)</sup>.

Wir haben zwei weitere Vertreter der Gattung *Euryops* untersucht (*E. othonnoides* (DC) B. Nord und *E. speciosissimum* DC). Beide enthalten ebenfalls keine Acetylenverbindungen. Dagegen isoliert man komplexe Gemische von Furan-Derivaten, die alle das Grundgerüst des Furaneremophilans besitzen.

Der Wurzelextrakt von *E. othonnoides* ergibt ein Gemisch verschiedener Furanester, die nur unter großen Verlusten durch Dünnschichtchromatographie trennbar sind. Der am wenigsten polare optisch aktive Ester besitzt die Summenformel  $C_{20}H_{26}O_3$  und zeigt im NMR-Spektrum die typischen Signale eines Angelicaesters [dq  $\tau$  8.06 (3) ( $J = 1 + 1$  Hz), qq 3.88 (1) ( $J = 7 + 1$ ), dq 7.95 (3) ( $J = 7 + 1$ )]. Auch die nächste, etwas polarere Substanz der Summenformel  $C_{20}H_{26}O_4$  ist ein Angelicaester [dq 8.06 (3), qq 3.89 (1), dq 7.97 (3)]. Die Unterschiede in den NMR-Spektren der beiden Ester (s. Tab. 1) zeigen deutlich, daß die zweite Substanz das Epoxid der ersten sein muß (5 und 6).

<sup>1)</sup> XVIII. Mitteil.: F. Bohlmann und M. Grenz, Chem. Ber. 105, 3123 (1972).

<sup>2)</sup> D. Rivett und G. R. Wooland, Tetrahedron [London] 23, 2431 (1967); G. Eagle, D. Rivett, D. H. Williams und R. G. Wilson, ebenda 25, 5227 (1969).

<sup>3)</sup> Vgl. F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 104, 954 (1971).

NMR-Signale der Furane 5–8 in CCl<sub>4</sub> und 11, 13, 14, 17, 19, 21 und 22 in CDCl<sub>3</sub>

	1-H	3-H	4-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	6-H	9-H	11-CH <sub>3</sub>	12-H
5	m 4.31		d 9.05 <sup>a)</sup>	s 8.92	dd 3.77 <sup>b)</sup>	dm 6.54 <sup>e)</sup> dm 7.01 <sup>e)</sup>	d 8.23 <sup>b)</sup>	s(br) 3.03
6	dm 7.01 <sup>d)</sup>		d 8.90 <sup>a)</sup>	s 8.79	dd 3.59 <sup>b)</sup>	ddm 6.85 <sup>c,b)</sup> dm 7.89 <sup>c)</sup>	d 8.07 <sup>b)</sup>	s(br) 3.01
7	d 7.02 <sup>d)</sup>		d 8.92 <sup>a)</sup>	s 8.85	dd 3.71 <sup>b)</sup>	ddd 6.84 <sup>c,b)</sup> dm 7.89 <sup>e)</sup>	d 8.17 <sup>b)</sup>	s(br) 3.02
8	m 4.93 <sup>e)</sup>		m 9.25 <sup>f)</sup>	s 9.00	m 7.72	dm 6.90 <sup>e)</sup> dm 7.49 <sup>e)</sup>	d 8.13 <sup>b)</sup>	s(br) 3.05
11			d 9.10 <sup>a)</sup>	s 9.07	s 3.65	—	d 8.08 <sup>b)</sup>	s(br) 2.64
13	dm 6.65 <sup>d)</sup>		d 8.95	s 8.80	s 3.37	—	d 8.03 <sup>b)</sup>	q 2.67 <sup>b)</sup>
14	dm 6.65 <sup>d)</sup>		d 8.97 <sup>a)</sup>	s 8.75	s 3.27	—	d 8.11 <sup>b)</sup>	q 2.57 <sup>b)</sup>
17	t 3.40 <sup>d)</sup>	m 5.89	d 8.98 <sup>a)</sup>	s 8.82	s 3.60	—	d 8.09 <sup>b)</sup>	q 2.62 <sup>b)</sup>
19		ddd 5.27 <sup>e)</sup>	d 9.06 <sup>a)</sup>	s 9.18	dm 7.26 <sup>e)</sup> dm 7.58 <sup>e)</sup>	—	d 8.03 <sup>b)</sup>	q 2.66 <sup>b)</sup>
21		ddd 5.06 <sup>e)</sup>	d 8.98 <sup>a)</sup>	s 9.10	d 7.20 <sup>e)</sup> d 7.53 <sup>e)</sup>	—	d 8.02 <sup>b)</sup>	q 2.66 <sup>b)</sup>
22		ddd 5.29 <sup>e)</sup>	d 9.06 <sup>a)</sup>	s 9.17	d 7.10 <sup>e)</sup> d 7.47 <sup>e)</sup>	—	—	q 2.47 <sup>b)</sup>

a)  $J = 7$  Hz, b)  $J \approx 1$ , c)  $J \approx 17$ , d)  $J \approx 4$ , e) 1-H oder 2-H, f) Schlecht aufgelöstes Dublett, mit Eu(fod)<sub>3</sub> (= Europium-Komplex von Heptafluorbutyryl-pinakolon) in CDCl<sub>3</sub> klar.  $^b) J = 10.5, 10.5 + 4$ .

Ein dritter Ester der Summenformel  $C_{17}H_{22}O_4$  ist nach dem IR- und NMR-Spektrum das der zweiten Verbindung entsprechende Acetat [ $-\text{OCOCH}_3$  1745, 1240/cm und  $\tau$  7.93 (3)]. Das NMR-Spektrum des am wenigsten polaren Esters zeigt drei Methylsignale. Das Dublett bei  $\tau$  8.23 (3) ( $J = 1$  Hz) und das verbreiterte Singulett bei  $\tau$  3.03 (1) sind zweifellos einer Furan- $\beta$ -Methylgruppe und einem Furan- $\alpha$ -H zuzuordnen. Durch Sättigen des Signals bei  $\tau$  3.03 wird entsprechend das Signal bei  $\tau$  8.23 zum Singulett. Ein Doppeldublett bei  $\tau$  3.77 ist offenbar dem Proton am C-6 zuzuordnen, das homoallylisch mit den Protonen an C-9 [ $\text{dm } \tau$  6.54 und  $\text{dm } 7.01$  ( $J = 17$  Hz)] koppelt, wie durch Entkopplungsexperimente gezeigt werden kann. 9-H koppelt weiterhin allylisch mit dem olefinischen Proton ( $m \tau$  4.31) und dem Furan- $\alpha$ -H. Die beiden weiteren Methylsignale [ $s \tau$  8.92 und  $d$  9.05 ( $J = 7$  Hz)] sind den  $\text{CH}_3$ -Gruppen am C-5 und C-4 eines Furanoeremophilan-Systems zuzuordnen, so daß dem Ester die Struktur **5** zukommen dürfte und entsprechend den Epoxiden die Strukturen **6** und **7**.

Die Stereochemie von **5** entspricht nach den NMR-Signalen offenbar der des Adenostylons, bei dem die absolute Konfiguration bereits geklärt ist<sup>4)</sup>. Die Anordnung des Epoxid-Sauerstoffs in **6** und **7** ergibt sich aus den NMR-Spektren. Wie Modell-Betrachtungen zeigen, ist die beobachtete Kopplung von 1-H zu deuten, wenn der Epoxid-Ring zur Methylgruppe an C-5 *trans*-ständig angeordnet ist.

In der offensichtlich energetisch günstigsten Konformation mit äquatorialer 4-Methylgruppe ist der Winkel zwischen 1-H und 2-H<sub>e</sub> ca. 20°, während der zwischen 1-H und 2-H<sub>a</sub> ca. 90° beträgt, so daß die Kopplung  $J_{1,2a}$  sehr klein sein muß und lediglich ein verbreitertes Dublett für 1-H zu beobachten ist. Die Konfiguration von **6** wird weiterhin gestützt durch die beobachteten Verschiebungen der Signale bei Zusatz des Europium-Komplexes von Heptafluorbutyryl-pinakolon [ $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ], der offensichtlich sowohl an der Epoxid- als auch an der Ester-Gruppierung angreift. Das Signal für 1-H wird um 3.76 und das für 6-H um 5.19 ppm zu tieferen Feldern verschoben. Dementsprechend werden auch beide 9-H-Signale verschoben ( $\Delta = 2.27$  bzw. 2.22 ppm) sowie die 4- und 5-Methylsignale ( $\Delta = 1.54$  bzw. 2.19 ppm). Diese Verschiebungen sind gut mit der angegebenen Konfiguration vereinbar, da nur bei *trans*-ständigem Epoxid-Ring beide 9-Protonen stark beeinflusst werden können\*).

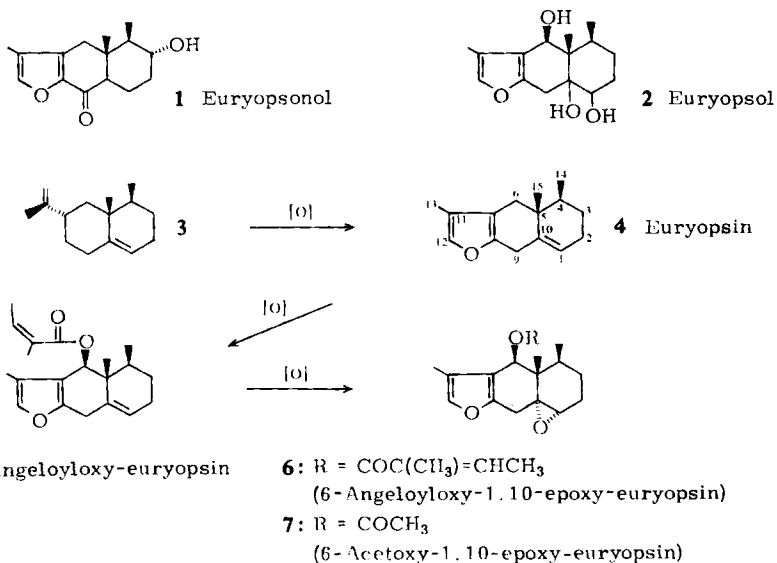
Es handelt sich bei **5**–**7** um Derivate des bisher noch nicht isolierten Grundkörpers **4**, den wir Euryopsin nennen möchten. Biogenetisch wird **4** zweifellos aus dem auch in dieser Tribus vorkommenden Eremophilen (**3**)<sup>5)</sup> gebildet.

Im Anschluß an **5**–**7** eluiert man zwei weitere Furanester, die beide die Summenformel  $C_{20}H_{28}O_4$  haben. Nach den IR-Spektren besitzen beide Ester eine OH-Gruppe (3520/cm), die offenbar tertiär ist, da in den NMR-Spektren kein Signal für eine sekundäre Alkohol-Gruppierung zu beobachten ist. Die NMR-Spektren zeigen weiterhin, daß es sich um einen Angelica- und einen Seneciosäureester handelt [ $dq \tau$  8.13 (3) ( $J = 1 + 1$  Hz),  $qq$  4.02 (1) ( $J = 7 + 1$ ),  $dq$  8.05 (3) ( $J = 7 + 1$ ) bzw.  $qq$  4.30 (1) ( $J = 1 + 1$ ),  $d$  7.80 (3) ( $J = 1$ ),  $d$  8.07 (3) ( $J = 1$ )]. Ein Multiplett bei  $\tau$  4.93 (1) bzw.

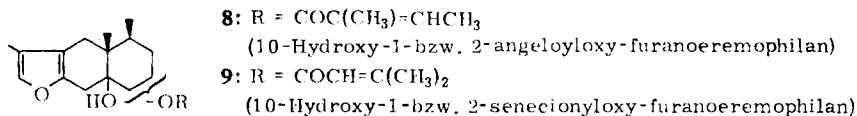
\*<sup>1)</sup> *Ann. b. d. Korr.* (18. 9. 72): L. Novotny und Mitarb. (Privatmittel.) kommen zur entgegengesetzten Annahme, sie haben **6** aus einer *Senecio*-Art isoliert, die Anordnung des Epoxid-Ringes ist demnach nicht als endgültig gesichert anzusehen.

<sup>4)</sup> Z. Samek, J. Harmatha, L. Novotny und F. Sorm, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **34**, 2792 (1969).

<sup>5)</sup> J. Hochmannova und V. Herout, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **29**, 2369 (1964).



4.90 (1) läßt erkennen, daß die Esterreste nur an den C-Atomen 1–3 stehen können, wobei jedoch die Stellung an C-3 wenig wahrscheinlich ist, da derartige Ester ein ddd bei ca.  $\tau$  5.3 zeigen (vgl. 19–22). Auch das durch Verseifung erhaltene kristallisierte Diol gibt keine Entscheidung über die Stellung, so daß aus Substanzmangel die Stellung der Esterreste nicht geklärt werden konnte. Als Strukturen kommen 8 und 9 in Betracht:



Auch die oberirdischen Teile von *E. othonnoides* enthalten mehrere Furane, bei denen es sich jedoch stets um  $\alpha$ -Furanketone handelt (UV:  $\lambda_{\text{max}} = 278 \text{ nm}$ , IR: 1690, 1540/cm). Bei der am wenigsten polaren Substanz handelt es sich um das bereits bekannte *trans*-Furanoeremophilan (10)<sup>6</sup>. Von den beiden nächsten Furanen ist eines das aus einer zur gleichen Tribus gehörenden *Cacalia*-Art isolierte Decompositin (12)<sup>7</sup>.

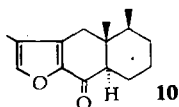
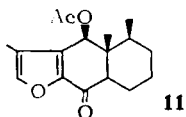
Bei der etwas polareren Substanz handelt es sich nach NMR- und MS-Spektrum um das Dihydrodecompositin (11), das durch Hydrierung von 12 bereits früher dargestellt worden ist<sup>7</sup>.

Die anschließend eluierten Furane sind Ester, die alle einen Epoxid-Ring enthalten [NMR: dm  $\tau$  6.65 (1)]. Nur das Acetat (NMR: s  $\tau$  7.80), das nach dem NMR- und MS-Spektrum die Struktur 13 besitzt, konnte rein isoliert werden, während die rest-

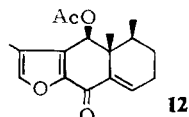
<sup>6</sup>) L. Novotny, J. Toman und V. Herout, *Phytochemistry* 7, 1349 (1968).

<sup>7</sup>) L. Rodriguez-Hahn, A. Guzman und J. Romo, *Tetrahedron* [London] 1968, 477.

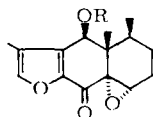
lichen Ester, bei denen es sich nach den NMR- und MS-Spektren um die entsprechenden Angelica-, Isovalerian- und Isobuttersäureester handelt [dq  $\tau$  8.05 (3) ( $J = 1 + 1$  Hz), qq 3.75 (1) ( $J = 7 + 1$ ), dq 7.99 (3) ( $J = 7 + 1$ ) bzw. m 7.85 (2), m 8.4 (1), d 9.06 (6) ( $J = 7$ ) bzw. m 7.30 (1), d 8.80 (6) ( $J = 7$ )], nicht trennbar waren. Wiederum wird die Konfiguration des Epoxid-Sauerstoffs aus Modellbetrachtungen und den NMR-Signalen wahrscheinlich gemacht (s. Diskussion zu **6** und **7**), während für die Esterreste nur das C-Atom 6 in Betracht kommt, so daß die Strukturen und Konfigurationen **13–16** vorliegen dürften.

*trans*-Furanoeremophilon

Dihydrodecompositin



Decompositin



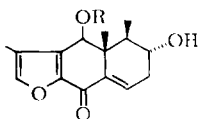
**13:** R = Ac (1.10-Epoxy-decompositin)

**14:** R = Angeloyl  
(6-Angeloyloxy-9-oxo-1.10-epoxy-euryopsin)

**15:** R = Isovaleryl  
(6-Isovaleryloxy-9-oxo-1.10-epoxy-euryopsin)

**16:** R = Isobutyryl  
(6-Isobutyryloxy-9-oxo-1.10-epoxy-euryopsin)

Die polarsten Fraktionen enthalten ebenfalls ein nicht trennbares Gemisch. NMR- und Massenspektren zeigen jedoch, daß es sich um Derivate von **13** handelt, bei denen der Acetatrest durch den Isovalerian- bzw. Isobuttersäureesterrest ersetzt ist. Alle Daten sind daher nur vereinbar mit den Strukturen **17** und **18**:



**17:** R = Isovaleryl  
3-Hydroxy-6-isovaleryloxy-9-oxo-euryopsin

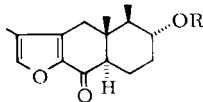
**18:** R = Isobutyryl  
3-Hydroxy-6-isobutyryloxy-9-oxo-euryopsin

Der Extrakt der oberirdischen Teile von *E. speciosissimum* DC. ergibt neben **13–16** weitere Furane. Die am wenigsten polaren Fraktionen enthalten wiederum ein schwer trennbares Estergemisch. Auch hier handelt es sich um  $\alpha$ -Furanketone ( $\lambda_{\max} = 278$  nm). Die alkalische Verseifung liefert Euryopsonol (**1**)<sup>2</sup>. MS- und NMR-Spektren lassen erkennen, daß es sich bei den Estern um den Isovalerian- und den Isobuttersäureester **19** und **20** handelt [m  $\tau$  7.85 (2), m 8.4 (1), d 9.05 (6) ( $J = 7$  Hz) bzw. qq 7.45 (1) ( $J = 7 + 7$ ), d 8.81 (6) ( $J = 7$ )]. Da **1** nach Veresterung mit Isovaleryloxychlorid **19** ergibt, liegen auch hier *trans*-konfigurierte Decalin-Derivate vor.

Auch die Lage der 5-Methylgruppe spricht für die *trans*-Konfiguration (s. l. c.<sup>4</sup>). Möglicherweise kommen diese Ester auch in *E. floribundus* vor. Hier wurde **1** durch Verseifung des Rohextraktes erhalten<sup>2)</sup>.

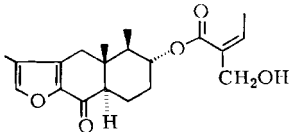
Die polarsten Fraktionen enthalten zwei weitere Alkohole. Die eine Substanz mit der Summenformel  $C_{20}H_{26}O_5$  zeigt im Massenspektrometer als Basepeak  $m/e$  230, der unter Abspaltung von  $m/e$  116 entsteht, sowie das Fragment  $m/e$  99. Zusammen mit dem NMR-Spektrum [s (br)  $\tau$  5.74 (2), q t 3.63 (1) ( $J = 7 + 1$  Hz), dt 7.92 (3) ( $J = 7 + 1$ )] spricht das für das Vorliegen eines Angelicasäureesters, dessen  $\alpha$ -Methylgruppe eine OH-Gruppe trägt. Der Esterrest steht nach dem NMR-Spektrum am C-Atom 3 [ddd 5.06 ( $J = 10.5, 10.5 + 4$  Hz)]. Die Verschiebung zu tieferem Feld im Vergleich zum 3-H in **19** wird durch den Deshielding-Effekt der OH-Gruppe bewirkt. Bestätigt wird die Stellung durch das NMR-Spektrum in Gegenwart von Eu(fod)<sub>3</sub>. Das 4-CH<sub>3</sub>-Dublett wird um 0.61 ppm und das 5-CH<sub>3</sub>-Singulett um 0.41 ppm zu tieferem Feld verschoben, während das -CH<sub>2</sub>O-Signal bei  $\tau$  5.74 in zwei Dubletts bei  $\tau$  2.10 bzw. 2.55 ( $J = 12$  Hz) aufgespalten wird. Das 3-H-Signal wird nach  $\tau$  3.70 verschoben ( $\Delta = 1.36$  ppm). Demnach besitzt der Ester die Struktur und Konfiguration **21**. Entsprechend erhält man durch Verseifung **1**.

Der zweite etwas polarere Alkohol der Summenformel  $C_{20}H_{28}O_5$  zeigt im IR-Spektrum neben der Anwesenheit einer Estergruppe und eines  $\alpha$ -Furanketons eine OH-Gruppe an (1740, 1690 bzw. 3600/cm). Im NMR-Spektrum fehlt die Furanmethylgruppe. Sie ist offenbar ersetzt durch eine CH<sub>2</sub>OH-Gruppe [s  $\tau$  5.47 (2)]. Ein ddd bei  $\tau$  5.29 (1) ( $J = 10.5, 10.5$  und 4 Hz) und die typischen Signale eines Isovaleriansäureesters [m  $\tau$  7.85 (2), m 8.4 (1), d 9.06 (6) ( $J = 7$  Hz)] sowie die übrigen Daten sind nur vereinbar mit der Struktur **22**.

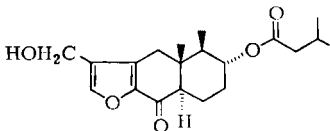


**19:** R = Isovaleryl  
(Euryopsonol-isovalerat)

**20:** R = Isobutyryl  
(Euryopsonol-isobutyrat)



**21:** Euryopsonol-[2-hydroxymethylcrotonat]



**22:** 13-Hydroxy-euryopsonol-isovalerat

Die Wurzeln von *E. speciosissimum* enthalten ebenfalls **19** und **20**.

Die isolierten Furanoteremophilane zeigen, daß derartige Sesquiterpene offenbar für diese Gattung charakteristisch sind. Weiterhin wird ihre botanische Verwandtschaft mit den Gattungen *Petasites*, *Ligularia* und *Cacalia* angezeigt, deren bisher untersuchte Arten ebenfalls derartige Furanoteremophilane enthalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Stiftung Volkswagenwerk für das uns überlassene Massenspektrometer. N. Rao dankt für ein Stipendium des Deutschen Akademischen Austausch-Dienstes. Dem National Botanical Garden Kirstenbosch und seinen Mitarbeitern danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials.

### Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  wurden mit dem Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CDCl}_3$  mit dem Varian XL 100 (TMS als innerer Standard) gemessen. Entkopplungen wurden mit Deuterium-Lock in  $\text{C}_6\text{D}_6$  durchgeführt. Unklare Signale konnten z. T. durch Zusatz von 0.2 Mol  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  als Shift-Reagenz geklärt werden. Die Massenspektren wurden mit dem MS 9 der Firma AEI (Direkteinlaß, 70 eV) aufgenommen und die Drehwerte in  $\text{CHCl}_3$  mit dem Perkin-Elmer-Polarimeter gemessen. Für die Dünnschicht-Chromatographie (DC) benutzte man  $\text{SiO}_2$  PF 254 und Äther/Petroläther (Sdp. 40–60°)-Gemische als Laufmittel. Die Analysen, die im Hewlett-Packard-C,H,N-Analyser ausgeführt wurden, verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. Von einigen sehr instabilen Furanen konnten keine stimmenden C,H-Analysen erhalten werden, hier wurden die Summenformeln massenspektroskopisch bestimmt. Die Schmp. wurden mit dem Leitz-Heiztisch-Mikroskop ermittelt und nicht korrigiert.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Euryops othonnoides (DC) B. Nord:* 400 g frisch zerkleinerte Wurzeln (Sept. 1971, Little Karroo) extrahierte man mit Äther und chromatographierte den erhaltenen Extrakt (19 g) an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. II, schwach sauer). Die mit Äther/Petroläther (1:10) eluierten Fraktionen trennte man durch DC (Äther/Petroläther 1:10) und erhielt 50 mg 5, 500 mg 6 und 40 mg 7. Die mit Äther/Petroläther (1:2) eluierten Anteile waren extrem instabil und konnten nur unter großen Verlusten durch mehrfache DC (Äther/Petroläther 1:3) getrennt werden. Man erhielt schließlich 50 mg 8 und 20 mg 9.

Der Äther-Extrakt aus 100 g oberirdischen Teilen ergab nach DC (Äther/Petroläther 1:1) 30 mg 10, 20 mg 11, 25 mg 12, 50 mg 14–16, 25 mg 13, und 10 mg 17 und 18.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Euryops speciosissimum DC:* 100 g frisch zerkleinerte oberirdische Teile (Sept. 1971, Botanical Garden Kirstenbosch) extrahierte man mit Äther. Der Extrakt wurde durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. II, schwach sauer) grob getrennt. Die Fraktionen, die mit Äther/Petroläther (1:3) eluiert wurden, ergaben nach DC (Äther/Petroläther 1:3) 100 mg 19 und 20 (im Verhältnis 4:1) und die mit 50% Ätherzusatz eluierten nach DC mit dem gleichen Laufmittel 50 mg 14–16 und 40 mg 13. Die Ätherfraktionen ergaben nach DC (Äther) 30 mg 21 und 10 mg 22. 19 und 20 konnten durch mehrfache DC partiell getrennt werden, während die Trennung von 14–16 nicht gelang.

*6-Angeloyloxy-euryopsin (5):* Farbloses, an der Luft sich schnell verfärbendes Öl.  $[\alpha]_D^{25}$ : +4.2° ( $c = 0.7$ ). IR:  $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}$  1725, 1660;  $-\text{C}=\text{C}-$  1640/cm. — MS:  $\text{M}^+ m/e$  314.187 (3%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$  314.188);  $\text{M} - \text{RCO}$  231 (7);  $-\text{RCO}_2\text{H}$  214 (50); 214 —  $\text{CH}_3$  199 (15);  $\text{H}_3\text{CCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}^+$  83 (100); 83 —  $\text{CO}$  55 (51).

*6-Angeloyloxy-1.10-epoxy-euryopsin (6):* Farbloses, schnell dunkel werdendes Öl.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-17.5^\circ$  ( $c = 3.4$ ). IR:  $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{R}$  1725, 1660/cm. — MS:  $\text{M}^+ m/e$  330.183 (0.5%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$  330.183);  $-\text{RCO}_2\text{H}$  230 (19); 230 —  $\text{CH}_3$  215 (3); 230 —  $\text{CHO}$  201 (13);  $\text{RCO}^+$  83 (100); 83 —  $\text{CO}$  55 (69).

*6-Acetoxy-1.10-epoxy-euryopsin (7):* Farbloses, schnell dunkel werdendes Öl. IR:  $\text{OAc}$  1745, 1240/cm. — MS:  $\text{M}^+ m/e$  290.151 (25%) (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4$  290.152);  $-\text{CH}_3\text{CO}$  247 (29);  $-\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  230 (85); 230 —  $\text{CHO}$  201 (81);  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  43 (100).

*10-Hydroxy-1- oder -2-angeloyloxy-furanoeremophilan (8)*: Farbloses, extrem instabiles Öl. IR: OH 3520; C=C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>R 1725, 1660/cm. — MS: M<sup>+</sup> m/e 332.196 (5%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> 332.199); —H<sub>2</sub>O 314 (16); —RCO<sub>2</sub> 233 (38); RCO<sup>+</sup> 83 (100).

30 mg **8** in 3 ccm Methanol erwärmte man mit 1 ccm 10proz. Kalilauge 30 Min. unter N<sub>2</sub> zum Sieden. Der Neutralteil ergab 8 mg farblose Nadeln aus Äther/Petroläther, Schmp. 61° (Ausb. 30%). — NMR: δ τ 8.12 (3) (*J* = 1 Hz) (11-CH<sub>3</sub>); s (br) 3.06 (12-H); s 9.10 (3) (5-CH<sub>3</sub>); m 9.25 (3) (4-CH<sub>3</sub>); m 6.22 (1- oder 2-H); dm 7.15 (1) und dm 7.50 (1) (9-H).

*10-Hydroxy-1- oder -2-senecionioxy-furanoeremophilan (9)*: Farbloses, sehr instabiles Öl. IR: OH 3520; C=CHCO<sub>2</sub>R 1725, 1640/cm. — MS: M<sup>+</sup> m/e 332.197 (8%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> 332.199); —H<sub>2</sub>O 314 (15); —RCO 249 (12); —RCO<sub>2</sub> 231 (70); RCO<sup>+</sup> 83 (100).

*Dihydrodecompositin (11)*: Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl. IR: α-Furanketon 1690, 1540; OAc 1750, 1240/cm. — MS: M<sup>+</sup> m/e 290.152 (22%) (ber. für C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> 290.152); —H<sub>2</sub>C=C=O 248 (82); —CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H 230 (39); 230 — CH<sub>3</sub> 215 (17); CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> 43 (100).


*1.10-Epoxy-decompositin (13)*: Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 185°. IR: α-Furanketon 1690, 1540; OAc 1750, 1240/cm. — MS: M<sup>+</sup> m/e 304 (12%); —H<sub>2</sub>C=C=O 262 (21); —CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H 244 (4); CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> 43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+0.5} \quad \frac{578}{+0.8} \quad \frac{546}{+1.2} \quad \frac{436}{+13} \quad \frac{365 \text{ nm}}{+303^{\circ}} \quad (c = 1.2)$$

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (304.4) Ber. C 67.05 H 6.62 Gef. C 67.33 H 6.72

*6-Angeloyloxy-9-oxo-1.10-epoxy-euryopsin (14)*: Nicht völlig von **15** und **16** getrenntes farbloses Öl. IR: C=C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>R 1725, 1660; α-Furanketon 1690, 1540/cm. — MS: M<sup>+</sup> m/e 344.163 (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> 344.162); —RC(CH<sub>3</sub>)=C=O 262; —RCO 261; —RCO<sub>2</sub> 245; —RCO<sub>2</sub>H 244; RCO<sup>+</sup> 83 (100%).

*6-Isovaleryloxy-9-oxo-1.10-epoxy-euryopsin (15) und 6-Isobutyryloxy-9-oxo-1.10-epoxy-euryopsin (16)*: Nicht getrenntes, farbloses Öl. IR: CO<sub>2</sub>R 1740; α-Furanketon 1690, 1540/cm. MS: M<sup>+</sup> m/e 346.177 und 332.162 (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> 346.178 bzw. für C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> 332.162); —RC=C=O 262; —RCO<sub>2</sub>H 244; RCO<sup>+</sup> 85 bzw. 71.

*3-Hydroxy-6-isovaleryloxy-(bzw. -6-isobutyryloxy)-9-oxo-euryopsin (17 und 18)*: Nicht getrenntes farbloses Öl. IR: OH 3630; CO<sub>2</sub>R 1745; -CO-C=CH 1680, 1637, 1540/cm.

MS: M<sup>+</sup> m/e 346.176 und 332.162 (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> 346.178 bzw. für C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> 332.162); —RC=C=O 262; —RCO<sub>2</sub>H 244; RCO<sup>+</sup> 85 bzw. 71.

*Euryopsonol-isovalerat (19)*: Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 111°. IR: CO<sub>2</sub>R 1740; α-Furanketon 1690/cm. — MS: M<sup>+</sup> m/e 332; —RCO 247; —RCO<sub>2</sub>H 230; RCO<sup>+</sup> 85 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-49.5} \quad \frac{578}{-52} \quad \frac{546}{-61} \quad \frac{436}{-131} \quad \frac{365 \text{ nm}}{-296^{\circ}} \quad (c = 1.72)$$

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (332.4) Ber. C 72.22 H 8.49 Gef. C 72.28 H 8.43

*Euryopsonol-isobutyrat (20)*: Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 111°. IR: CO<sub>2</sub>R 1740; α-Furanketon 1690/cm.

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (318.4) Ber. C 71.62 H 8.23 Gef. C 71.75 H 8.25



*Verseifung von 19 und 20*: 30 mg **19** bzw. **20** in 3 ccm Methanol erwärmte man mit 1 ccm 2 n KOH 30 Min. auf 70°. Der Neutralteil ergab aus Methanol/Äther farblose Kristalle, Schmp. 231° (Lit.<sup>2)</sup>; 230–231°. NMR-Daten übereinstimmend mit den in der Lit.<sup>2)</sup> für **1** angegebenen.

20 mg **1** in 3 ccm Benzol und 0.1 ccm Pyridin erwärmte man mit 0.1 ccm Isovalerylchlorid 1 Stde. auf 80°. Nach Zugabe von Äther wurde neutralgewaschen und der Eindampfrückstand aus Petroläther kristallisiert, farblose Kristalle, Schmp. 111° (Ausb. 80%). NMR-Spektrum übereinstimmend mit dem von **19**.

*Euryopsonol-[2-hydroxymethyl-crotonat] (21)*: Farblose Kristalle aus Äther, Schmp. 189°. IR: OH 3500; CO<sub>2</sub>R 1720; α-Furanketon 1690/cm. — MS: M<sup>+</sup> *m/e* 346 (44%); —RCO<sub>2</sub>H 230 (100); 230 — CH<sub>3</sub> 215 (66); 230 — CHO 201 (9); CH<sub>3</sub>CH=C(CH<sub>2</sub>OH)CO<sup>+</sup> 99 (30).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 365 \text{ m}\mu}{-87 \quad -91 \quad -107 \quad -218 \quad -455^{\circ}} \quad (c = 0.56)$$

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> (346.4) Ber. C 69.34 H 7.56 Gef. C 69.48 H 7.58

5 mg **21** verseifte man wie bei **19** und **20** und erhielt in 80proz. Ausb. **1**, identisch mit authentischem Material.

*13-Hydroxy-euryopsonol-isovalerat (22)*: Farbloses Öl. IR: OH 3600; CO<sub>2</sub>R 1740; α-Furanketon 1690/cm. — MS: M<sup>+</sup> *m/e* 348.194 (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> 348.194).

[244/72]