

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, XXXIX¹⁾

Über die Inhaltsstoffe der Gattung *Euryops*

Ferdinand Bohlmann*, Christa Zdero und Michael Grenz

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

Eingegangen am 25. März 1974

Aus verschiedenen Vertretern der südafrikanischen Gattung *Euryops* werden 35 neue Furanoeremophilane isoliert, für die spektroskopische und chemische Methoden die Konstitutionsformeln 1–6, 14–16, 18–20, 27, 28, 31–33, 36–40, 42, 43, 45, 47 und 49–57 abzuleiten gestatten. Außerdem werden vier Eremophilan-Derivate isoliert, bei denen die Konfigurationsermittlung zu den Formeln 58, 59, 65 und 70 führt. 58 und 65 lassen sich durch Chromsäureoxidation in Furanoeremophilane überführen. Der Mechanismus dürfte dem der Biogenese entsprechen. Die biogenetischen Beziehungen und die chemotaxonomische Bedeutung dieser Sesquiterpene werden diskutiert.

Naturally Occurring Terpene Derivatives, XXXIX¹⁾

On the Constituents of the Genus *Euryops*

From different members of the South African genus *Euryops* 35 new furanoeremophilanes have been isolated. By means of spectroscopic and chemical methods the formulas 1–6, 14–16, 18–20, 27, 28, 31–33, 36–40, 42, 43, 45, 47, and 49–57 are proposed. Furtheron four eremophilane derivatives have been isolated, their structures and configurations 58, 59, 65, and 70 have been elucidated. 58 and 65 can be transformed to furanoeremophilanes by chromic acid-oxidation. The mechanism probably corresponds to that of the biogenesis. The biogenetical relationships and the chemotaxonomic importance of these sesquiterpenes are discussed.

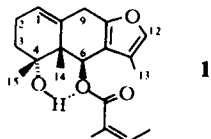
Aus der südafrikanischen Gattung *Euryops* (Fam. *Compositae*, Tribus *Senecioneae*) sind bisher drei Vertreter auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Es zeigte sich, daß offenbar Furanoeremophilane für diese Gattung charakteristisch sind^{2,3)}, während Acetylenverbindungen nicht gefunden wurden³⁾. Wir haben inzwischen weitere Arten untersucht und bestätigt, daß derartige Sesquiterpene in der Tat für diese Gattung typisch sind.

¹⁾ XXXVIII. Mitteil.: F. Bohlmann und D. Körnig, Chem. Ber. 107, 1780 (1974).

²⁾ D. Rivett und G. R. Wooland, Tetrahedron 23, 2431 (1967); G. Eagle, D. Rivett, D. H. Williams und R. G. Wilson, ebenda 25, 5227 (1969).

³⁾ F. Bohlmann, Ch. Zdero und N. Rao, Chem. Ber. 105, 3523 (1972).

Die Wurzeln von *Euryops hebecarpus* (DC) B. Nord., eine Art, die früher in die Gattung *Gamolepis* eingeordnet wurde, enthalten ebenfalls derartige Furanesquiterpene. Bei dem Hauptinhaltsstoff handelt es sich um einen Ester mit der massenspektroskopisch ermittelten Summenformel $C_{20}H_{26}O_4$. Das NMR-Spektrum zeigt einen β -Methylfurananteil an [$d\tau = 8.25$ (3) ($J = 1$ Hz) und s (br) 3.08 (1)]. Die übrigen Signale lassen vermuten, daß ein Furanoeremophilan-Derivat mit einem Angelicaester in 6-Stellung vorliegt [$qq \tau = 3.95$ (1) ($J = 7 + 1$ Hz), dq 7.98 (3) ($J = 7 + 1$), dq 8.09 (3) ($J = 1 + 1$), s (br) 3.61 (1)], das offenbar eine 1,10-Doppelbindung besitzt [m 4.43 (1)], was durch Signale für die 9-H-Atome mit d (br) $\tau = 6.57$ (1) ($J = 16$ Hz) und d 7.04 (1) ($J = 16$) wahrscheinlich wird. Die niedrige Lage dieser Signale ist nur verständlich, wenn die CH_2 -Gruppe von zwei ungesättigten Gruppierungen flankiert wird. Zwei Methylsingulets bei $\tau = 8.89$ und 8.77 lassen vermuten, daß an C-4 eine OH-Gruppe steht, die nach dem IR-Spektrum offenbar eine innermolekulare H-Brücke mit der Estergruppe bildet [OH 3550 und CO_2R 1705 (br) cm^{-1}]; alle Daten sind somit gut vereinbar mit der Struktur 1.



Zur Klärung der Stereochemie haben wir das NMR-Spektrum mit $Eu(fod)_3$ als Shift-Reagenz eingehend untersucht. Es sind in diesem Falle wegen der Vielzahl der Methylsignale sehr viele Messungen mit unterschiedlichen $Eu(fod)_3$ -Konzentrationen notwendig, um eine eindeutige Zuordnung zu ermöglichen, zumal, bedingt durch die räumliche Nähe der beiden O-Funktionen, schon bei relativ kleinen $Eu(fod)_3$ -Konzentrationen eine starke Verbreiterung der Signale zu beobachten ist, die den H-Atomen an C-6, C-14 und C-15 zuzuordnen sind. Da beide Signale der 9-H-Protonen zu tiefen Feldern verschoben werden, ist nur die angegebene Stereochemie mit den Daten vereinbar (s. Tab. 1).

Tab. 1. NMR-Signale von 1 (τ -Werte, TMS als innerer Standard)

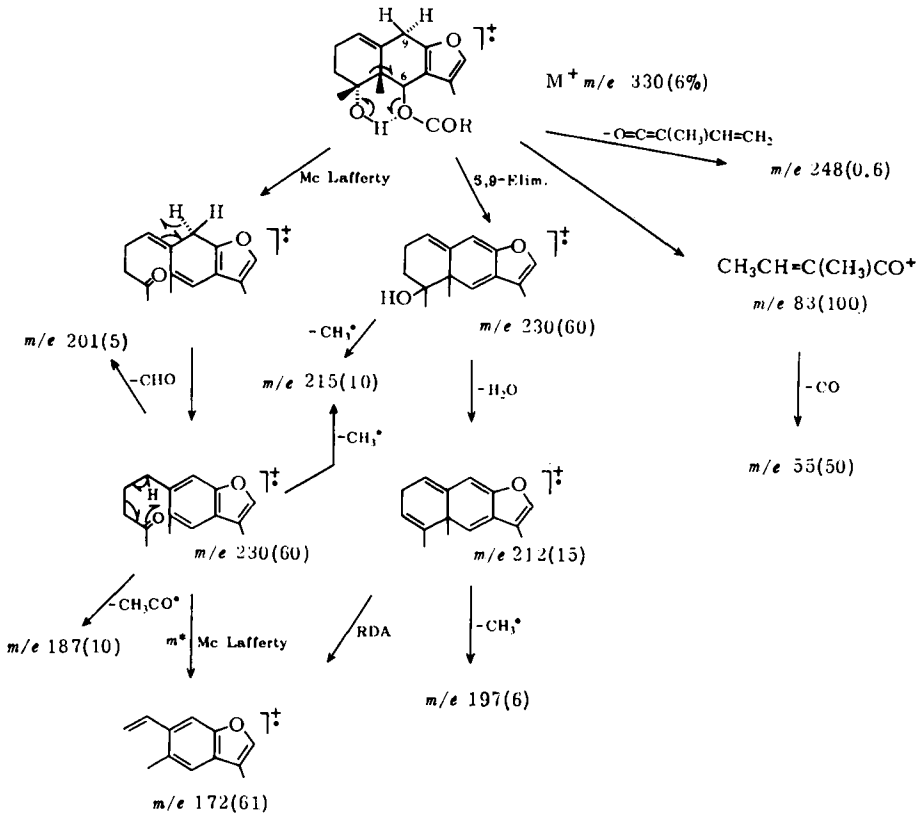
	in CCl_4	+ $Eu(fod)_3$ Δ		CCl_4	+ $Eu(fod)_3$ Δ
1-H	m 4.43	0.31	13-H	d 8.25 ^{b)}	0.05
2-H	m 7.9	≈ 0.5	14-H	s 8.77	0.72
3-H	m 8.0–8.8	≈ 0.3	15-H	s 8.89	0.97
6-H	s (br) 3.61	2.8	18-H	qq 3.95 ^{b,c)}	0.15
9 β -H	d (br) 6.57 ^{a)}	0.35	19-H	dq 7.98 ^{b,c)}	0.33
9 α -H	d 7.04 ^{a)}	0.24	20-H	dq 8.09 ^{b)}	0.21
12-H	s (br) 3.08	0.01			

a) $J = 16$ Hz.

b) $J = 1$ Hz.

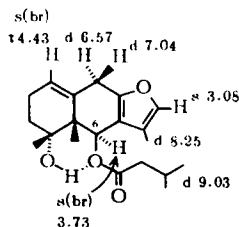
c) $J = 7$ Hz.

Auch das Massenspektrum spricht für die Struktur 1. Die Abspaltung der Angelica-säure erfolgt wahrscheinlich auf zwei Wegen nach folgendem Schema:

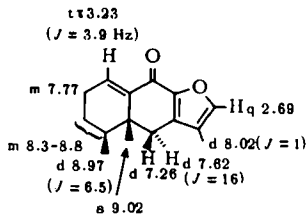


1 ist nahe verwandt mit dem aus *Euryops othonnoides* (DC) B. Nord.²⁾ isolierten 6 β -(Angeloyloxy)euryopsin. Es handelt sich um das 6 β -Angeloyloxy-4 α -hydroxyeuryopsin.

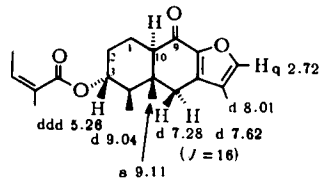
Nicht völlig von 1 trennbar ist ein zweiter Ester, der sich nach NMR- und MS-Spektren nur durch den Esterrest von 1 unterscheidet. Es handelt sich demnach um den analogen Isovaleriansäureester 2 [4 α -Hydroxy-6 β -(isovaleryloxy)euryopsin]. Entsprechend liegt das 6-H-Signal bei etwas höherem Feld ($\tau = 3.73$), wie allgemein bei gesättigten Estern (vgl. l. c.³⁾). Die übrigen Signale des Ringgerüsts stimmen erwartungsgemäß mit denen von 1 überein.



Etwas polarer als 1 und 2 sind zwei weitere Sesquiterpene, die nur sehr schwer trennbar sind. Die Summenformeln wurden massenspektroskopisch zu $C_{15}H_{18}O_2$ und $C_{20}H_{26}O_4$ ermittelt, und in beiden Fällen handelt es sich um α -Furanketone (UV: $\lambda_{\max} = 291$ bzw. 269 nm). Das NMR-Spektrum der ersten Verbindung läßt erkennen, daß es sich, wie schon das UV-Spektrum vermuten läßt, um ein kreuzkonjugiertes Keton handeln muß, was durch die IR-Bande bei 1675 cm^{-1} bestätigt wird. Zusammen mit den übrigen Signalen muß man daher annehmen, daß 9-Oxoeryopsin (3) vorliegt.



3



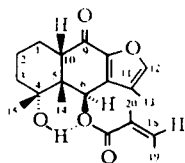
4

Bei der zweiten Verbindung handelt es sich wieder um einen Angelicaester [NMR: dq $\tau = 8.02$ (3) ($J = 1 + 1$ Hz), dq 8.11 (3) ($J = 7 + 1$), qq 4.05 (1) ($J = 7 + 1$)]. Die übrigen Signale sind praktisch analog denen von Euryopsonol-isovalerat³⁾, so daß es sich um das entsprechende Euryopsonol-angelicat (4) handeln muß. Die Verseifung liefert entsprechend Euryopsonol, das mit Angeloylchlorid den Ester 4 zurückliefert. Demnach ist keine Isomerisierung an C-10 erfolgt⁴⁾. (Die hier angegebene ist die absolute Konfiguration⁴⁾; wir nehmen an, daß auch alle übrigen Verbindungen dieser Reihe angehören.)

Ein weiteres Furanoeremophilan, das nur in sehr kleiner Menge isoliert wird, ist deutlich polarer als 3 und 4. Die optisch aktive Verbindung besitzt die Summenformel $C_{20}H_{26}O_5$. Das UV-Spektrum läßt erkennen, daß wiederum ein α -Furanketon vorliegt, während das IR-Spektrum das Vorhandensein einer zusätzlichen Estergruppe sowie einer OH-Gruppe erfordert.

Das NMR-Spektrum zeigt, daß es sich um einen Angelicaester handelt. Ein Singulett bei $\tau = 2.89$ (1) verlangt eine besondere Stellung der OH-Funktion, um die sehr niedrige Lage dieses Signals zu erklären, das nur einem H-Atom an C-6 zugeordnet werden kann, an dem zusätzlich der Angelicaesterrest stehen muß. Durch eine nachbarständige OH-Gruppe sowie durch eine C-9-Ketogruppe wäre diese Lage vertretbar, wengleich der große Unterschied für die Lage des Signals von 6-H bei 5 und 1 überraschend ist. Betrachtungen von Dreiding-Modellen lassen vermuten, daß unterschiedliche Konformationen vorliegen. Alle Daten sind vereinbar mit der Konstitution 5; es handelt sich also um 6 β -Angeloyloxy-4 α -hydroxy-9-oxofuranoeremophilan:

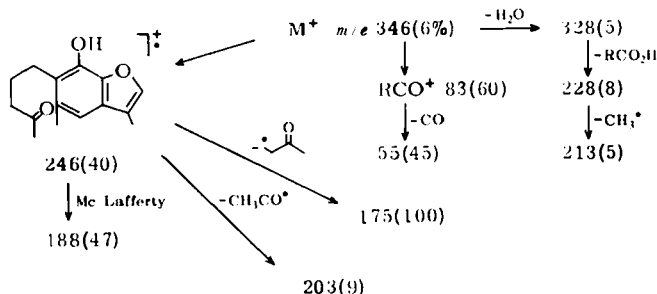
⁴⁾ Vgl. H. Nagano, Y. Tanahashi, Y. Moriyama und T. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Japan 46, 2840 (1973).



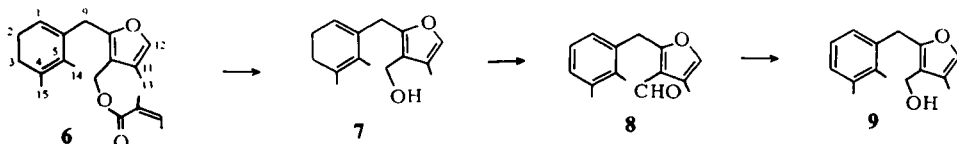
5

1-bis	b-H	m	τ 8,1-8,7	14-H	s	8,81
6-H	s	2,89		15-H	s	8,90
10-H	m	7,0		18-H	qq	3,68 ^{a, b)}
12-H	q	2,64 ^{a)}		19-H	dq	7,86 ^{a, b)}
13-H	d	8,10 ^{a)}		20-H	dq	8,02 ^{a)}

a) $J = 1$ Hz, b) $J = 7$ Hz.



Die unpolaren Anteile der Chromatographie enthalten schließlich noch ein Sesquiterpen-angelicat [qq $\tau = 4.03$ (1) ($J = 7 + 1$ Hz), dq 8.05 (3) ($J = 7 + 1$), dq 8.16 (3) ($J = 1 + 1$)] mit der Summenformel $C_{20}H_{26}O_3$. Das NMR-Spektrum zeigt außerdem noch zwei verbreiterte Methylsingulets bei $\tau = 8.25$ und 8.35 , die Methylgruppen an einer Doppelbindung zugeordnet werden müssen, sowie ein Furanmethyl-Dublett bei $\tau = 8.00$ (3) ($J = 1$) und ein entsprechendes α -Furan-H [q $\tau = 3.01$ (1) ($J = 1$)]. Außerdem beobachtet man noch ein Multipllett bei $\tau = 4.69$ (1), ein Singulett bei $\tau = 5.10$ (2) und ein s(br) 6.54 (2), während Methylsignale oberhalb $\tau = 8.5$ fehlen, so daß ein normales Furaneremophilan nicht vorliegen kann. Das s $\tau = 5.10$ (2) läßt vermuten, daß ein primärer Allylester vorliegt. Die Verseifung liefert entsprechend einen Alkohol mit einem Singulett bei $\tau = 5.70$ (2). Um zu prüfen, ob ein Allylalkohol entstanden ist, haben wir den Alkohol mit Mangandioxid dehydriert. Dabei erhält man einen Aldehyd, der zusätzlich noch 2H-Atome weniger enthält, so daß eine Dehydrierung eingetreten sein muß. Das NMR-Spektrum des Aldehyds und besonders die Spektren mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Shift-Reagenz sind nur vereinbar mit der Konstitution **8**. Demnach dürfte bei der Mangandioxid-Oxidation gleichzeitig ein Dihydrobenzolderivat zum Aromaten dehydriert worden sein. Somit kommt für den Naturstoff nur die Formel **6** in Betracht. Durch Doppelresonanz läßt sich die Lage der Doppelbindungen bestätigen. Bei Einstrahlung auf $m \tau = 4.69$ wird das Signal bei $\tau = 6.54$ deutlich schärfer, was nur mit der Doppelbindungsanordnung wie bei **6** vereinbar ist. Wir möchten den Ester 6-Angeloyloxy-4,5-didehydro-5,6-secoerypsin nennen:



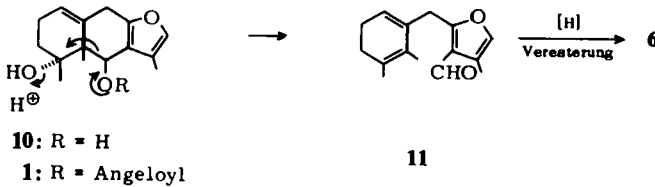
Die NMR-Daten von 6–9 sind in Tab. 2 zusammengestellt:

Tab. 2. NMR-Daten von 6–9 in CCl_4 (TMS als innerer Standard, τ -Werte)

	6	+ Eu(fod) ₃ Δ	7	8	+ Eu(fod) ₃ Δ	9
1-H	m 4.69	0.28	4.68	{ m 3.09	0.15–0.7	{ 3.1
2,3-H	m 8.00	0.13	8.00			
6-H	s 5.10	1.94	5.70	0.07	3.02	5.70
9-H	s (br) 6.54	0.26	6.60	5.80	1.34	6.06
12-H	q 3.01 ^{a)}	0.18	q 3.05 ^{a)}	q 3.02 ^{a)}	0.14	q 3.01 ^{a)}
13-H	d 8.00 ^{a)}	0.27	d 8.00 ^{a)}	d 7.82 ^{a)}	1.67	d 8.00 ^{a)}
14-H	s 8.35	0.14	8.33	7.72	0.39	7.71
15-H	s 8.25	0.08	8.24	7.79	0.16	7.78

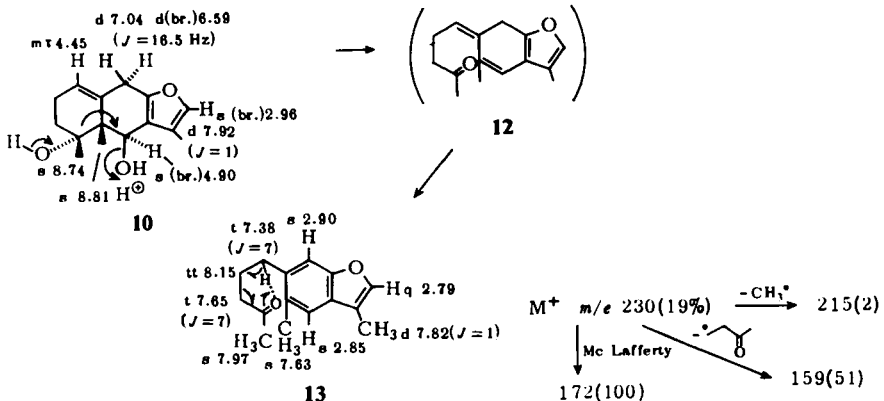
^{a)} $J = 1$ Hz.

Verbindungen vom Typ 6 waren bisher nicht bekannt. Die Biogenese verläuft wahrscheinlich durch Fragmentierung von 1 bzw. dem entsprechenden Diol 10 nach folgendem Schema:

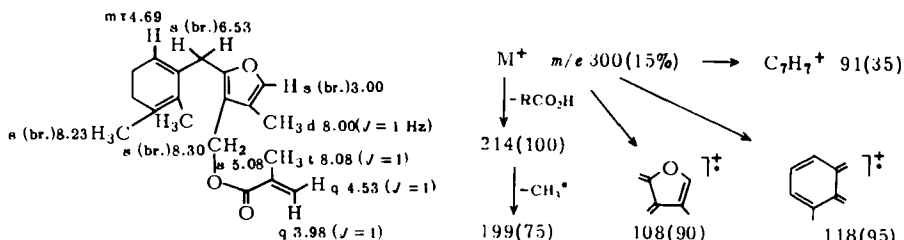


6 könnte eventuell auch direkt durch Angriff von DPNH an C-6 gebildet werden.

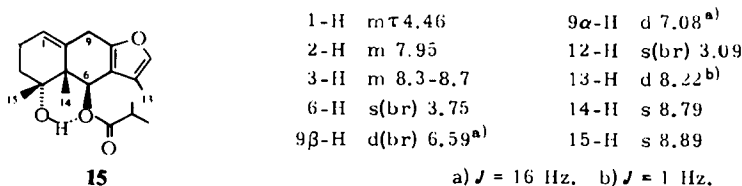
Um zu prüfen, ob dieses Biogeneseschema analog auch in vitro protonenkatalysiert durchgeführt werden kann, haben wir 1 durch Alanat-Reduktion in 10 übergeführt. Beim Erwärmen dieses Diols in Benzol mit *p*-Toluolsulfonsäure erhält man jedoch ein Keton, dem aufgrund der spektroskopischen Daten, vor allem aus den UV-Maxima, nur die Konstitution des Benzofurans 13 zukommen kann. Offenbar erfolgt die Fragmentierung nur ausgehend vom 6-Carbonium-Ion über das Keton 12, das nach Isomerisierung in das Benzofuran 13 übergeht:



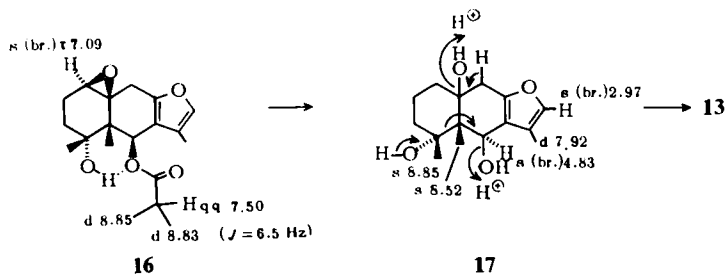
Die oberirdischen Teile von *Euryops hebecarpus* enthalten ebenfalls verschiedene Furansesquiterpene. Die unpolaren Fraktionen ergeben nach dünnschichtchromatographischer Trennung neben **6** eine Verbindung der Summenformel $C_{19}H_{24}O_3$. Das NMR-Spektrum zeigt, daß der Ester **14** vorliegen muß, damit im Einklang steht auch das Massenspektrum. Wir möchten **14** 6-(2-Methylacryloyloxy)-4,5-didehydro-5,6-secoeryopsin nennen:

**14**

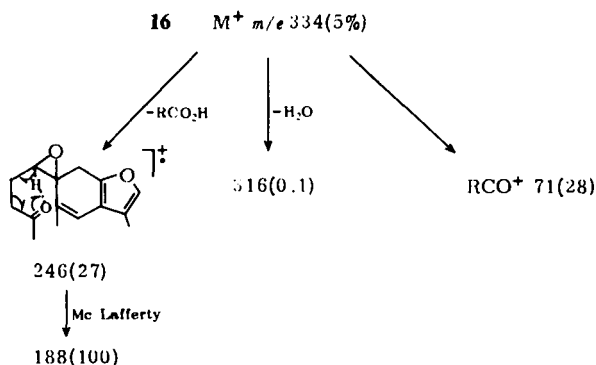
Im Anschluß an **14** eluiert man ein Gemisch weiterer Ester, die relativ schwer trennbar sind. Bei dem am wenigsten polaren Furan handelt es sich um **1**. Die nächste Substanz besitzt die Summenformel $C_{19}H_{26}O_4$. Das NMR- und Massenspektrum sind weitgehend analog denen von **1**. Jedoch handelt es sich offensichtlich um den entsprechenden Isobuttersäureester **15** [qq 7.46 (1) ($J = 6.7 + 6.7$ Hz), d 8.81 (3) ($J = 6.7$), d 8.82 (3) ($J = 6.7$)], also um 4 α -Hydroxy-6 β -(isobutyryloxy)eryopsin:

**15**

Etwas polarer als **15** ist ein weiterer Isobuttersäureester der Summenformel $C_{19}H_{26}O_5$, was vermuten läßt, daß es sich evtl. um das Epoxid von **15** handelt. Das NMR- und das Massenspektrum sind gut vereinbar mit dieser Annahme, so daß dem Sesquiterpen die Formel **16**, 1,10-Epoxy-4 α -hydroxy-6 β -isobutyryloxyfuranoremo-philan, zukommen dürfte:

**16****17**

16			16		
+ Eu(fod) ₃			+ Eu(fod) ₃		
		Δ			Δ
1-H	s(br) τ 7.09	0.38	9 α -H	d 7.95	0.36
2,3-H	m 8.0-8.7		12-H	s(br) 3.01	0.07
6-H	s(br) 3.60	3.18	13-H	d 8.17 ($J = 1$ Hz)	0.04
9 β -H	s(br) 6.80	0.50	14-H	s 8.70	0.78
			15-H	s 8.73	0.93



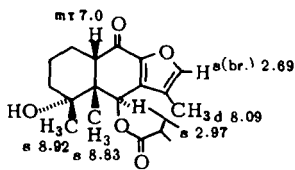
Die Alanat-Reduktion von **16** liefert das Triol **17**, das beim Erwärmen mit *p*-Toluolsulfonsäure in Aceton das Benzofuran **13** liefert. Damit ist die Struktur von **16** gesichert.

Die Konfiguration der Epoxid-Gruppe ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Die Lage des 6-H-Signals in **17** wird gegenüber der von **10** praktisch nicht verändert, was bei einer α -ständigen 10-OH-Gruppe zu erwarten wäre. Gleichzeitig werden bei **17** die Methylsignale im Vergleich zu denen bei **10** zu tieferen Feldern verschoben.

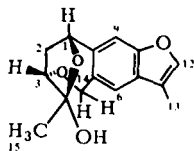
Aus der am meisten polaren Fraktion isoliert man ein weiteres α -Furanketon mit der Summenformel $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_5$. Das NMR-Spektrum ähnelt dem von **5**, jedoch handelt es sich um einen Isobuttersäureester [qq $\tau = 7.33$ (1) ($J = 6.5$ Hz), d 8.74 (6) ($J = 6.5$)], so daß dem Keton die Konstitution **18** (4 α -Hydroxy-6 β -isobutyryloxy-9-oxofuranoeremophilan) zukommen muß.

Neben **18** erhält man bei der dünnschichtchromatographischen Trennung zwei weitere, etwas polarere Furan-Derivate mit den Summenformeln $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ und $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Bei beiden handelt es sich um Benzofurane. Die etwas weniger polare Verbindung zeigt ein relativ komplexes NMR-Spektrum, das erst durch Anwendung von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Shift-Reagenz einen Konstitutionsvorschlag erlaubt.

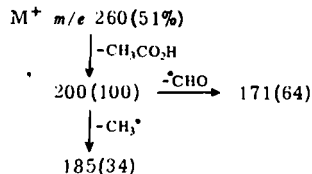
Wie Dreiding-Modelle zeigen, sind die beobachteten Shifts gut vereinbar mit der Konstitution und Konfiguration von **19**. Das Massenspektrum wird bestimmt durch die Abspaltung der C-Atome 4 und 15 als Essigsäure.



18



19

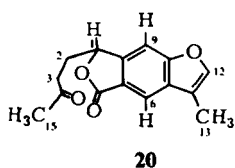


19		+ Eu(fod) ₃	19		+ Eu(fod) ₃
		Δ			Δ
15-H	s τ 8.51	1.46	6-H	s 2.97	0.30
14-H	d 5.60 ^{a)}	0.45	3-H	dd 5.96 ^{c)}	2.56
14'-H	d 4.89 ^{b)}	0.69	2-H	dd 7.13 ^{d)}	1.85
13-H	d 7.81 ^{b)}	0.12	2'-H	≈ 7.5	≈ 0.95
12-H	q 2.73 ^{b)}	0.13	1-H	t 4.62 ^{e)}	1.22
9-H	s 2.90	0.37			

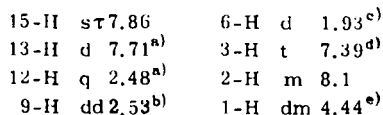
a) $J = 14$ Hz. b) $J = 1$ Hz. c) $J = 3 + 2$ Hz.

d) $J = 13 + 10$ Hz. e) $J = 6.5$ Hz.

Bei der zweiten Verbindung handelt es sich, wie aus dem IR-Spektrum zu ersehen ist, um ein γ -Lacton (1775 cm^{-1}). NMR- und Massenspektren zeigen, daß es sich um das Keton **20** handelt:

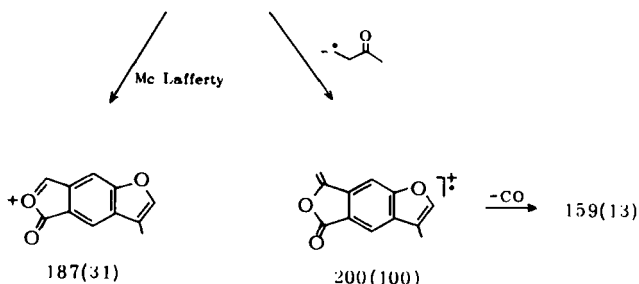
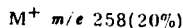


20

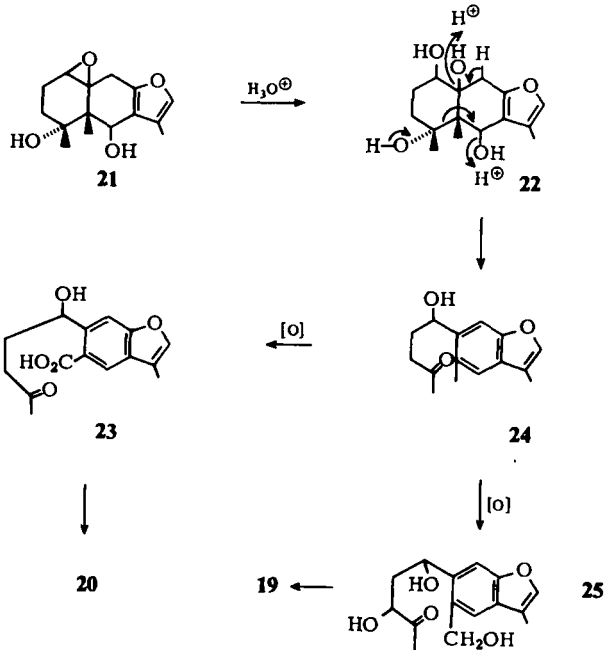


a) $J = 1$ Hz. b) $J = 0.7 + 0.7$ Hz. c) $J = 0.7$ Hz.

d) $J = 7$ Hz. e) $J = 8$ Hz.



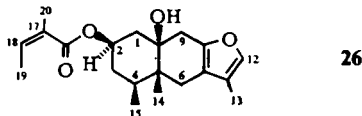
Die Sesquiterpenfurane **19** und **20** werden offenbar durch Ringöffnungsreaktionen aus tricyclischen Vorstufen gebildet, wobei etwa das folgende Schema angenommen werden kann, wenn man das **16** zugrunde liegende Diol **21** als Vorstufe annimmt:



Damit zeigt sich, daß in dieser Pflanze auch die chemisch beobachtete Fragmentierungsrichtung abläuft (vgl. **17** → **13**). Wir nennen **19** 1,4:3,14-Diepoxy-4-hydroxy-5,6,9,10-tetrahydro-4,5-secofuranoeremophilan und **20** 4-Oxo-5,6,9,10-tetrahydro-4,5-secofuranoeremophilan-5,1-carbolacton.

Gamolepis chrysanthemoides DC (wie die vorige Art neuerdings zur Gattung *Euryops* gerechnet⁵⁾) enthält ähnliche Sesquiterpene. Aus dem Wurzelextrakt isoliert man **1**, **4** und **6**, die neben **28** (s. u.) auch in den oberirdischen Teilen vorkommen.

Euryops tenuissimus Less. zeigt ein etwas anderes Bild. Die Wurzeln enthalten wiederum **1** und **6**, als Hauptinhaltsstoff jedoch das schon früher isolierte Angelicat **26**³⁾, das damals nicht völlig geklärt werden konnte. Systematische NMR-Untersuchungen unter Verwendung von $Eu(fod)_3$ als Shift-Reagenz führen zu dem Schluß, daß nur **26** vorliegen kann (2 β -Angeloyloxy-10 β -hydroxyfuraneremophilan):



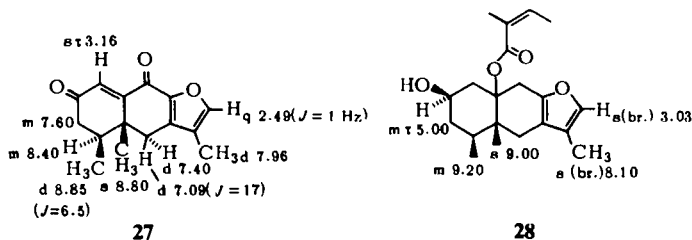
⁵⁾ The Flora of Albany and Bathurst, Dept. of Botany, Rhodes University, Grahamstown South Africa 1960.

	26	\mp Eu(fod) ₃ Δ	26	\mp Eu(fod) ₃ Δ
2-H	m τ 4.92	1.67	13-H	s (br) 8.11
6-H	m 7.70	0.86 (d 6.85) ^{b)}	14-H	s 8.98
6'-H		0.39 (d 7.31) ^{b)}	15-H	d (br) 9.22
9-H	d (br) 6.98 ^{a)}	0.53	17-H	qq 4.01 ^{c)}
9'-H	d (br) 7.46 ^{a)}	0.76	19-H	dq 8.04 ^{c)}
12-H	s (br) 3.06	0.07	20-H	dq 8.11 ^{d)}

a) $J = 17$ Hz.b) $J = 16$ Hz.c) $J = 7 + 1$ Hz.d) $J = 1 + 1$ Hz.e) $J = 6$ Hz.

Bemerkenswert ist, daß die Methylgruppe an C-4 erst nach Zusatz von Eu(fod)₃ ein klares Dublett gibt.

Außerdem enthält der Wurzelextrakt noch zwei Furanketone, das Angelicat **4** sowie ein Sesquiterpen der Summenformel C₁₅H₁₆O₃ mit einem UV-Maximum bei 314 nm. Das IR-Spektrum läßt erkennen, daß ein kreuzkonjugiertes Keton vorliegt (1670 cm⁻¹), so daß zusammen mit dem NMR-Spektrum die Konstitution **27** vorliegen muß (2,9-Dioxoeryopsin).



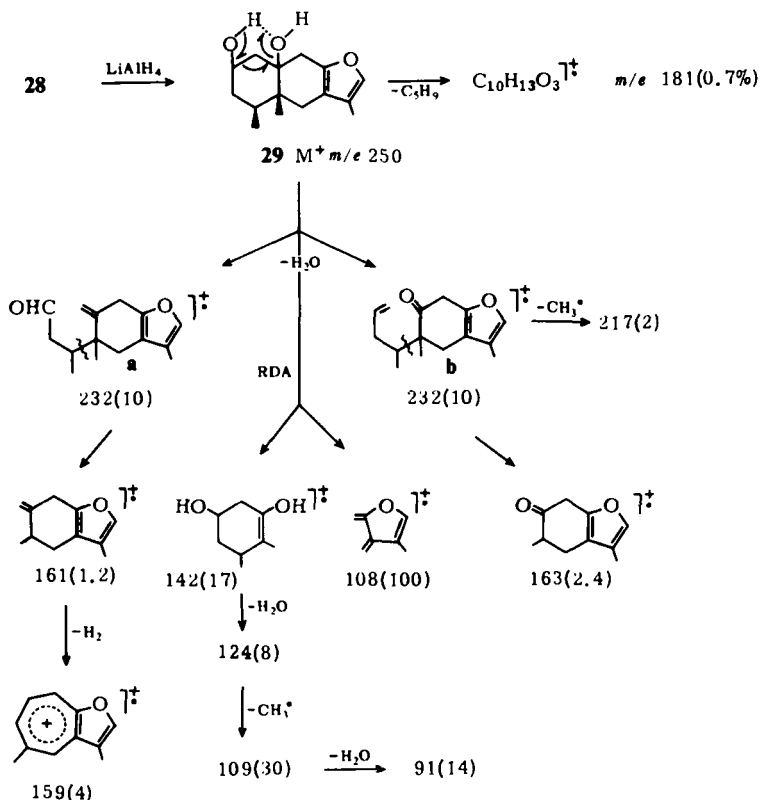
Entsprechend erhält man mit Natriumboratan zunächst das UV-Spektrum von **3**, das dann in das Spektrum eines α -Furanketons übergeht ($\lambda_{\max} = 270$ nm).

Die oberirdischen Teile von *E. tenuissimus* Less. enthalten wiederum **6** und **14** sowie als Hauptinhaltsstoff **26**. Außerdem isoliert man das Epoxid **16** und das Keton **4**.

Schwer trennbar von **4** erhält man schließlich noch eine Verbindung mit der Summenformel C₂₀H₂₈O₄. Wie bei **26** ist auch hier das Signal für die CH₃-Gruppe an C-4 ein stark verbreitertes Dublett. Wiederum liegt auch ein Angelicaester vor, der offensichtlich an einem tertiären C-Atom steht, während die vorhandene OH-Gruppe sekundär sein muß ($m \tau = 5.00$). Es ist daher naheliegend, daß das Isomere von **26**, das 10 β -Angeloyloxy-2 β -hydroxyfuranöremophilan (**28**), vorliegt. Entsprechend erhält man durch Alanat-Reduktion das gleiche Diol **29** wie aus **26**³⁾.

Zur weiteren Absicherung der Konstitution und Konfiguration von **26** und **28** haben wir das Massenspektrum von **29** eingehend untersucht. Durch OH/OD-Austausch läßt sich eindeutig zeigen, daß die primär erfolgende Wasserabspaltung cyclisch verläuft ($M^+ m/e 250 \rightarrow 232$). Daraus folgt, daß die OH-Gruppen *cis*-ständig

sein müssen⁶⁾ und daß *m/e* 232 zwei Strukturen besitzen kann (a bzw. b). Durch Hochauflösung der Folgepeaks sowie durch das Vorhandensein der entsprechenden metastabilen Übergänge ergibt sich das folgende Schema:

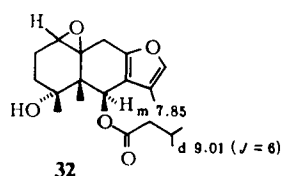
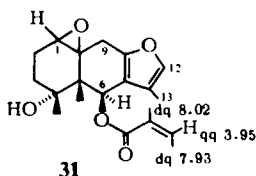
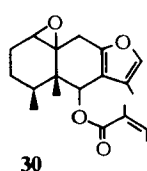


Die Bildung des Fragments *m/e* 181 ist ebenfalls nur mit der angenommenen Stellung der OH-Gruppen vereinbar, wenngleich kein sicherer Mechanismus für die Bildung angegeben werden kann. Da jedoch nur die C-Atome 3, 4, 5, 14 und 15 für die Abspaltung von C_5H_9 in Betracht kommen, ist keine andere Stellung der OH-Gruppen möglich. Damit dürften die Formeln 26, 28 und 29 endgültig gesichert sein.

Aus den oberirdischen Teilen von *Euryops abrotanifolius* DC isoliert man wiederum 6, das schon früher beschriebene Angelicat 30³⁾ und das Furanketon 4. Schwer trennbar von 4 sind ein weiteres Angelicat und Isovalerat, denen aufgrund der NMR-Spektren und der Massenspektren die Formeln 31 und 32 zukommen müssen. Es handelt sich also bei 31 und 32 um die Epoxide von 1 und 2. Zur Konfiguration der Epoxid-Gruppierung gilt das für 16 und 17 Diskutierte analog für 31, obwohl hier die Verschiebung der Methylsignale nicht so deutlich ist und das 6-H-Signal bei 31 tiefer liegt als bei 1. Das gilt auch für 30, wenn man das 6-H-Signal mit dem der entsprechenden olefinischen Verbindung vergleicht³⁾.

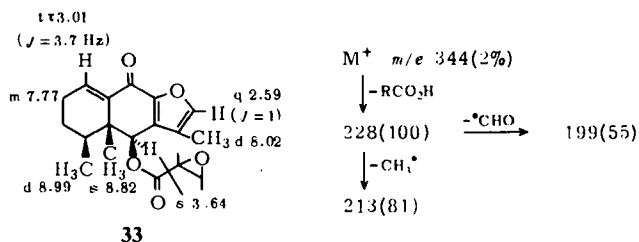
⁶⁾ Vgl. H. F. Grützmaier und K. H. Fechner, *Org. Mass Spectrom.* 7, 573 (1973).

Somit muß die Konfiguration bei **30**, **31** und **32** an C-1 und C-10 nach wie vor als ungesichert angesehen werden⁷⁾.

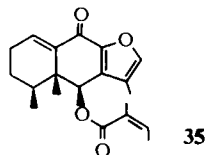
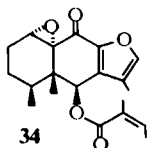


1-H	m τ 7,07	m	7,07
6-H	s(br.) 3,55	s(br.)	3,65
9-H	d(br.) 6,76 ($J = 17$ Hz)	d(br.)	6,76
12-H	s(br.) 3,02	s(br.)	3,02
13-H	d 8,14 ($J = 1$)	d	8,15 ($J = 1$)
14,15-H	s 8,70	s	8,70

Die polaren Anteile bestehen aus einem recht komplexen Gemisch verschiedener Furanketone. Bereits durch Kristallisation läßt sich hieraus ein schwerlösliches Keton mit UV-Maximum bei 288 nm isolieren; massenspektroskopisch ermittelt man die Summenformel $C_{20}H_{24}O_5$. Der Basis-Peak bei m/e 228 läßt vermuten, daß der Esterrest eine zusätzliche O-Funktion trägt, während das NMR-Spektrum erkennen läßt, daß ein 2,3-Epoxy-2-methylbutyrat vorliegt [s τ = 8.35 (3), q 6.84 (1) ($J = 5.5$ Hz), d 8.53 (3) ($J = 5.5$)]. Alle übrigen Daten sind nur vereinbar mit der Konstitution **33** (17,18-Epoxy-17,18-dihydroneoadenostylon):



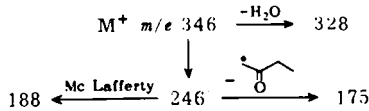
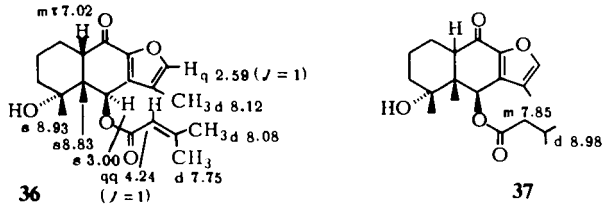
Nach mehrfacher dünn-schichtchromatographischer Trennung der restlichen Furanketone isoliert man **34**, das auch in *E. othonnoides* (DC) B. Nord vorkommt³⁾. Da hier das 6-H-Signal deutlich bei tieferem Feld liegt als bei der Verbindung ohne die Epoxid-Gruppe³⁾ ist eine α -Stellung wahrscheinlich, obwohl bei **34** die Methylsignale tiefer liegen³⁾. — Ferner erhält man das schon bekannte Neoadenostylon (**35**)⁸⁾:



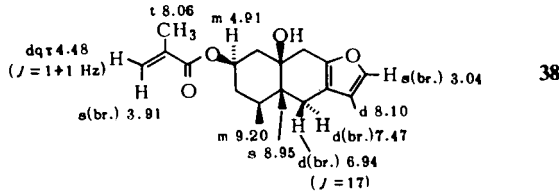
⁷⁾ Vgl. hierzu: L. Novotny, M. Krojido, Z. Samek, J. Kohoutova und F. Sorm, Collect. Czech. Chem. Commun. **38**, 739 (1973).

⁸⁾ J. Harmatha, Z. Samek, L. Novotny, V. Herout und F. Sorm, Collect. Czech. Chem. Commun. **34**, 1739 (1969).

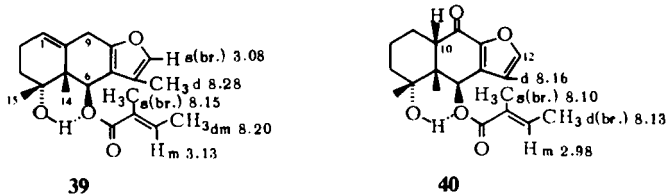
Die restlichen Ketone waren nicht völlig trennbar. Nach den spektroskopischen Daten dürften jedoch im Kristallgemisch die Ketone **36** und **37** (4 α -Hydroxy-6 β -senecionyl- bzw. -6 β -isovaleryl-9-oxofuranoeremophilan) vorliegen:



Die Wurzeln von *Euryops abrotanifolius* DC enthalten **26**, **28** und **4**. Außerdem isoliert man eine weitere Verbindung, die ein NMR-Spektrum zeigt, das dem von **26** weitgehend entspricht. Es handelt sich, wie aus dem NMR- und Massenspektrum zu entnehmen ist, um das 10 β -Hydroxy-2 β -(2-methylacryloyloxy)furanoeremophilan (**38**):



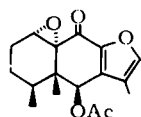
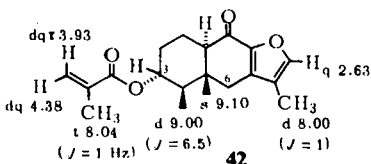
Die Wurzeln von *Euryops virgineus* (L. f.) DC enthalten als Hauptinhaltsstoff wiederum **26** sowie weiterhin **3** und **28**. Die oberirdischen Anteile enthalten größere Mengen Quercetin sowie zwei weitere Furansesquiterpene, deren Strukturen durch die spektroskopischen Daten geklärt wurden. Es handelt sich um 4 α -Hydroxy-6 β -(tiglinoyloxy)euryopsin (**39**) und 4 α -Hydroxy-9-oxo-6 β -(tiglinoyloxy)furanoeremophilan (**40**):



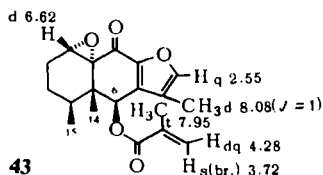
1-H	$m\tau$ 4.43	14-H	s 8.80	6-H	s 2.93	14-H	s 8.86
6-H	s (br.) 3.66	15-H	s 8.92	10-H	m 7.00	15-H	s 8.91
9-H	d (br.) 6.57			12-H	q 2.69		
9'-H	d 7.05						

Im Anschluß an **40** eluiert man ein Sesquiterpen, dessen Konstitution im Zusammenhang mit weiteren Sesquiterpenen (**58**–**69**) diskutiert wird.

Die oberirdischen Teile von *Euryops linifolius* DC enthalten wiederum **26**, **38** und **4** sowie **34** und das entsprechende Acetat **41**³⁾. Daneben isoliert man jedoch zwei weitere Ester, denen aufgrund der spektroskopischen Daten die Konstitutionen **42** (Euryoponol-2-methylacrylat) und **43** [1,10-Epoxy-6 β -(2-methylacryloyloxy)-9-oxo-franoeremophilan] zukommen müssen:

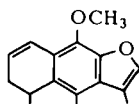
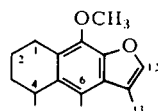
**41****42**

3-H ddd τ 5.16
 $(J = 10, 10 + 4)$
 6-H d(br.) 7.21
 6'-H d(br.) 7.54 ($J = 16.5$)

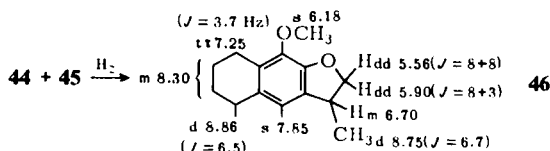
**43**

6-H $s \tau$ 3.24
 14-H s 8.72
 15-H d 8.95 ($J = 6.5$)

Die Wurzeln von *E. linifolius* DC enthalten als Hauptinhaltsstoff wiederum **26**, kleine Mengen an **28** sowie **38**. Aus den unpolaren Anteilen isoliert man dagegen zwei Furane, die nur unvollständig trennbar sind. Eine Verbindung ist identisch mit dem aus *Cacalia hastata* L. isolierten Cacalohastin (**44**)⁹⁾, während der zweiten Substanz nach den spektroskopischen Daten Formel **45** zukommen muß. Die Hydrierung des Gemisches von **44** und **45** liefert **46**:

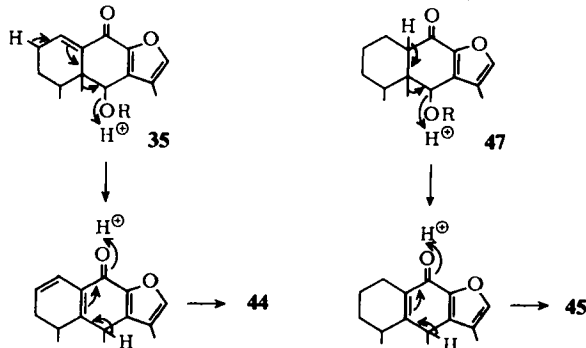
**44****45**

	CCl_4	C_6D_6	CCl_4	C_6D_6
1-H	dd τ 3.09 ($J = 9.5$ \pm 3 Hz)	2.81	m 7.3–7.9	7.4–8.1
2H	dd 4.19 ($J = 9.5, 6$ \pm 2)	4.16		
4- CH_3	d 8.91 ($J = 7$)	8.90	d 8.80 ($J = 7$)	d 8.85
6- CH_3	s 7.48	7.67	s 7.47	s 7.61
12-H	q 2.79 ($J = 1$)	q 3.05	q 2.83 ($J = 1$)	q 2.83
13-H	d 7.61 ($J = 1$)	d 7.92	d 7.61 ($J = 1$)	d 7.88
OCH_3	s 5.94	s 6.07	s 5.94	s 6.03

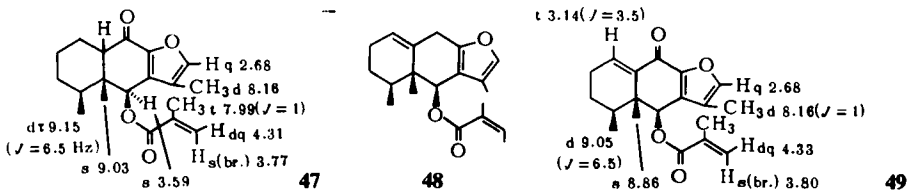
**46**

⁹⁾ K. Hayashi, N. Nakamura und H. Mitshuhashi, *Phytochem.* **12**, 2931 (1973).

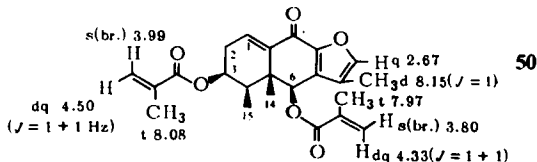
Biogenetisch entstehen **44** und **45** wahrscheinlich aus den Ketoestern **35** bzw. **47** oder den entsprechenden Alkoholen nach folgendem Schema:



Die Wurzeln von *Euryops spathaceus* DC enthalten neben **26**, **28**, **38** und **48**, das bereits aus *E. othonnoides* (DC) B. Nord. isoliert wurde³⁾, zwei weitere α -Methylacrylate, bei denen es sich wieder um α -Furanketone handelt. Die spektroskopischen Daten sind nur mit den Konstitutionsformeln **47** [6 β -(2-Methylacryloyloxy)-9-oxofuranoeromophilan] und **49** [6 β -(2-Methylacryloyloxy)-9-oxoeuryopsin] vereinbar:

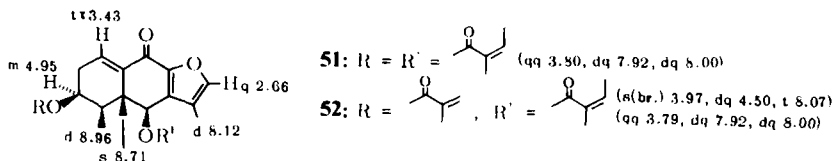


Die oberirdischen Teile enthalten neben **26** ein schwer trennbares Gemisch verschiedener Ketoester. Das UV- und das NMR-Spektrum lassen sofort erkennen, daß es sich um α -Furanketone handelt, die noch eine zusätzliche Doppelbindung in Konjugation zur Ketogruppe besitzen. Hauptprodukt ist ein Diester der Summenformel $C_{23}H_{26}O_6$. Das NMR- und das Massenspektrum zeigen, daß ein Bis(2-methylacrylester) vorliegt. Die Stellung der O-Funktion folgt ebenfalls klar aus den NMR-Daten, so daß nur der Diester **50** vorliegen kann [3 β ,6 β -Bis(2-methylacryloyloxy)-9-oxoeuryopsin]:

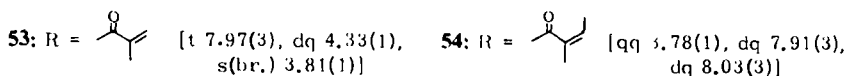
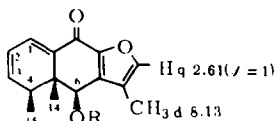


1-H	t 3.46 ($J = 4$ Hz)	6-H	s 3.63
2-H	m 7.50	14-H	s 8.71
3-H	m 4.96	15-H	d 8.97 ($J = 7$)

Zwei weitere Diester waren nicht rein zu erhalten. Wie jedoch die spektroskopischen Daten zeigen, kann es sich nur um den entsprechenden Di-angelicaester **51** und den gemischten Ester **52** handeln:

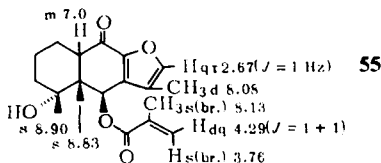


Neben **50–52** isoliert man aus der gleichen Fraktion nach dünnschichtchromatographischer Trennung ein weiteres Estergemisch. Die Hauptverbindung ist wiederum ein α -Methylacrylsäureester, während in kleiner Menge auch der entsprechende Angelicaester vorliegt. Das NMR-Spektrum ist zusammen mit dem UV- und Massenspektrum nur vereinbar mit den Formeln **53** und **54** [6β -(2-Methylacryloyloxy)- bzw. 6β -Angeloyloxy-9-oxo-2,3-didehydroeuryopsin]:

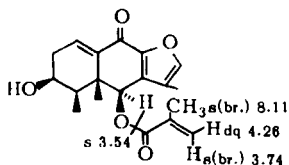
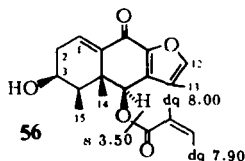


1-H	dd	2,80 ($J = 5 + 1$ Hz)	6-H	s	3,65
2-H	ddd	3,82 ($J = 8, 5 + 3$)	14-H	s	9,03
3-H	ddd	4,28 ($J = 8, 2,5 + 1$)	15-H	d	8,87 ($J = 6,5$)
4-H	m	7,20			

Im Anschluß an **50–54** isoliert man ein weiteres Ketongemisch, das nicht trennbar ist. Das NMR- und Massenspektrum zeigt jedoch, daß neben **18** ein weiterer Methylacrylsäureester der Konstitution **55** vorliegt [4α -Hydroxy-6- β -(2-methylacryloyloxy)-9-oxofuranoeuremophilan]:

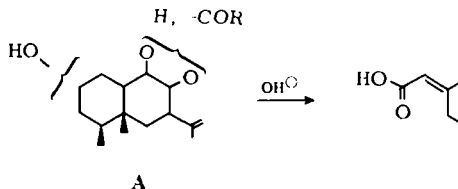


Noch stärker polar sind drei weitere Ketocster, die nur unvollständig trennbar sind. Die Hauptverbindung besitzt die Summenformel $C_{20}H_{24}O_5$. Das NMR-Spektrum ist nur vereinbar mit der Konstitution **56** (6β -Angeloyloxy-3 β -hydroxy-9-oxoeuryopsin). Daneben isoliert man das entsprechende α -Methylacrylat (**57**) sowie das Keton **43** und das Hydroxy-angelicat **28**:



1-H	t	τ 3.34 ($J = 4$ Hz)	13-H	d	8.10 ($J = 1$)
2-H	m	7.60	14-H	s	8.72
3-H	ddd	5.87 ($J = 9.5 + 3$)	15-H	d	8.97 ($J = 6.5$)
12-H	q	2.60			

Die Wurzeln von *Euryops lateriflorus* Less. enthalten keine Furanesquiterpene, dagegen jedoch drei Sesquiterpene, bei denen es sich offensichtlich um Eremophilan-Derivate handelt. Die etwas polaren Fraktionen geben Kristalle, die jedoch nicht völlig einheitlich sind. Wie NMR- und Massenspektren zeigen, handelt es sich um ein Gemisch von zwei verschiedenen Estern. Die Summenformel des Hauptinhaltsstoffes ist $C_{21}H_{34}O_4$ und die des zweiten Esters $C_{20}H_{32}O_4$. Die Natur der Estergruppen ergibt sich aus den NMR-Spektren sowie aus dem Ergebnis der Verseifung. Man erhält neben Seneciosäure das entsprechende γ -Methylderivat (*cis,trans*-Gemisch durch Alkaliisomerisierung¹⁰⁾) sowie ein ebenfalls gut kristallisierendes Triol. Das NMR-Spektrum läßt erkennen, daß die Sesquiterpene eine Isopropylidengruppe enthalten. Die relative Stellung von zwei O-Funktionen ergibt sich aus dem NMR-Spektrum sowie aus dem Ergebnis der Perjodat-Spaltung des Triols. Man erhält einen Hydroxy-dialdehyd, dessen Aldehyd-Protonen im NMR-Spektrum klare Dubletts zeigen. Dieses ist nur vereinbar mit einer Struktur, bei der die nachbarständigen OH-Gruppen im Triol an C-8 und C-9 stehen. Da im Triol die Lage eines Doppeldubletts gegenüber dem im Ester stark zu höherem Feld verschoben wird, stehen die ursprünglich vorhandenen Estergruppen an einer der beiden nachbarständigen OH-Funktionen. Die dritte OH-Gruppe steht axial (schmales Multipllett bei $\tau = 5.95$), sie muß daher an C-1, C-2 oder C-3 stehen. Folgende Partialformel A ist somit nach den bisherigen Befunden anzugeben:

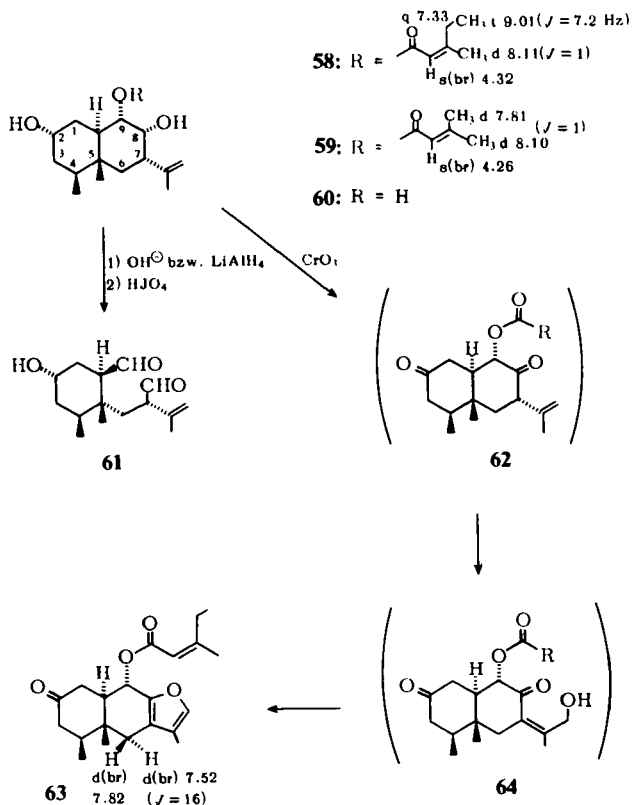


Die verbleibenden vielen Möglichkeiten lassen sich nach genauer Analyse der NMR-Spektren einengen. Die beobachteten Kopplungen der H-Atome an C-7 bis C-9 erfordern, daß hier alle Substituenten *cis*-ständig angeordnet sind ($J_{7,8} = J_{8,9} = 2$ Hz). Dagegen stehen die H-Atome an C-9 und C-10 *trans*-diaxial ($J_{9,10} = 11.5$ Hz). Weitere Klärung bringt die Oxidation mit Chromsäure in Pyridin. Man erhält nicht, wie zu erwarten, ein Diketon, sondern ein Furan. Die NMR-Spektren zeigen, daß

¹⁰⁾ G. A. R. Kon, R. P. Linstead und J. M. Wright, J. Chem. Soc. 1934, 599.

die Esterfunktion an C-9 steht. Durch H/D-Austausch mit dem Furan-ketoester läßt sich weiterhin zeigen, daß die Ketogruppe an C-2 stehen muß, da klar vier H-Atome ausgetauscht werden. Damit sind die Stellungen und auch die Stereochemie aller Zentren geklärt bis auf die Frage nach der Ringverknüpfung. Die Tatsache, daß bei der Perjodat-Spaltung erhaltene Dialdehyd kein Halbacetal bildet, läßt vermuten, daß die Ringe *trans*-verknüpft sind. Zum gleichen Schluß führt das Ergebnis der Analyse des NMR-Spektrums mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Shift-Reagenz. Wie Dreiding-Modelle zeigen, sollte beim *trans*-Decalin die 5- CH_3 -Gruppe und beim *cis*-Decalin 4- CH_3 stärker zu tieferem Feld verschoben werden.

Somit müssen den Estern die Konstitutionen **58** und **59** zukommen und den Reaktionsprodukten **60**, **61** und **63**. **60** möchten wir Lateriflorol nennen:



Die Bildung des Furanketons **63** dürfte wahrscheinlich ausgehend von **62** ablaufen. Nach Isomerisierung zum konjugierten Keton erfolgt Allyloxidation zu **64**, das dann nach Ausbildung eines Halbacetals in **63** übergeht.

Die NMR-Spektren sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Das $[\text{D}_4]$ -**63** ermöglicht eine weitgehende Interpretation des Massenspektrums, die durch folgendes Schema wiedergegeben wird:

Tab. 3. NMR-Daten von 58–75 (τ -Werte, TMS als innerer Standard, in CDCl₃ bzw. CCl₄)

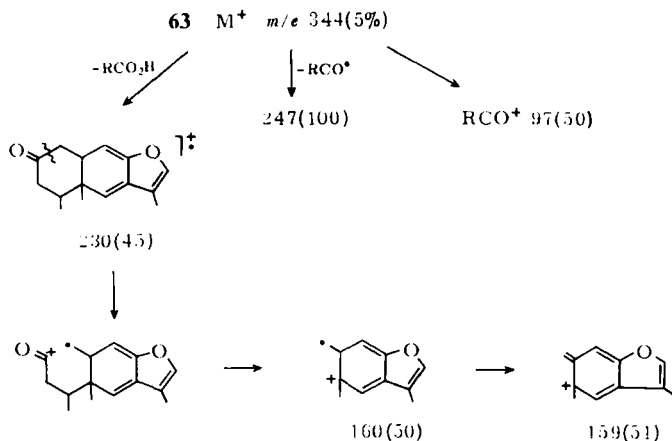
	58	\pm Eufod) ₃ Δ		59	60	61	62	65	in C ₆ D ₆		66	67
2-H	m 5.95	1.45	m 5.94	m 5.90	m 5.90	m 5.90	—	m 4.96	m 4.97	m 4.97	m 5.95	m 4.95
8-H	m 5.59	1.24	m 5.58	m 5.73	d 0.52 ^d	—	—	m 5.56	m 5.57	m 5.57	m 5.57	—
9-H	dd 4.82 ^a	0.87	dd 4.81 ^a	dd 6.26 ^a	d 0.15 ^d	d (br) 4.25 ^f	—	dd 4.80 ^a	dd 4.68 ^a	dd 4.68 ^a	dd 4.76 ^a	d 4.57 ^h
12-H	4.96 ^b	0.27	4.96 ^b	5.18 ^b	4.95 ^b	2.90 ^b	—	4.94 ^b	4.65 ^b	4.94 ^b	4.94 ^b	4.95 ^b
12'-H	5.12 ^b	0.17	5.11 ^b	5.23 ^b	5.03 ^b	—	—	5.12 ^b	5.10 ^b	5.10 ^b	5.12 ^b	5.06 ^b
13-H	8.18 ^b	0.25	8.17 ^b	8.20 ^b	t 8.26 ^e	d 8.09 ^a	—	8.18 ^b	8.34 ^b	8.34 ^b	8.18 ^b	8.15 ^b
14-H	s 9.20	0.41	s 9.19	s 9.27	s 9.13	s 9.00	—	s 9.17	s 9.30	s 9.30	s 9.18	s 8.90
15-H	s 9.21 ^e	0.36	d 9.20 ^e	d 9.23 ^e	d 9.25 ^e	d 8.97 ^e	—	d 9.21 ^e	d 9.36 ^b	d 9.36 ^b	d 9.21 ^e	d 9.12 ^b

	69	\pm Eufod) ₃ Δ		70	71	72	73	74	75	75	in C ₅ D ₅ N
2-H	m 4.91	—	—	—	—	m 6.10	—	m 5.58	m 6.16	m 6.16	m 5.95
8-H	—	4.49 ^d	1.11	6.07 ^b	6.10	m 6.10	d 0.48 ^d	d 0.52 ^d	dd 4.51 ⁱ	dd 4.51 ⁱ	dd 4.17 ⁱ
9-H	d (br) 4.33 ^f	dd 5.05 ^k	1.01	d 6.53 ^l	dd 6.49 ^a	dd 6.49 ^a	d 0.15 ^d	4.62 ^b	dd 5.05 ^k	dd 5.05 ^k	dd 4.70 ^k
12-H	2.90 ^b	—	0.25	—	5.11 ^b	5.11 ^b	4.91 ^b	4.92 ^b	—	—	5.02 ^b
12'-H	—	—	0.14	—	—	—	5.03 ^b	5.05 ^b	—	—	5.13 ^b
13-H	d 8.09 ^a	—	—	—	8.24 ^b	8.26 ^b	t 8.26 ^e	t 8.22 ^e	—	—	8.23 ^b
14-H	s 9.20	s 8.91	0.06	s 8.97	s 9.17	s 9.17	s 8.78	s 9.21	s 9.11	s 9.11	s 9.17
15-H	d 9.09 ^b	d 9.06 ^e	0.14	d 9.16 ^e	d 9.26 ^e	d 9.26 ^e	d 9.01 ^e	d 9.13 ^e	d 9.14 ^e	d 9.14 ^e	d 9.14 ^e

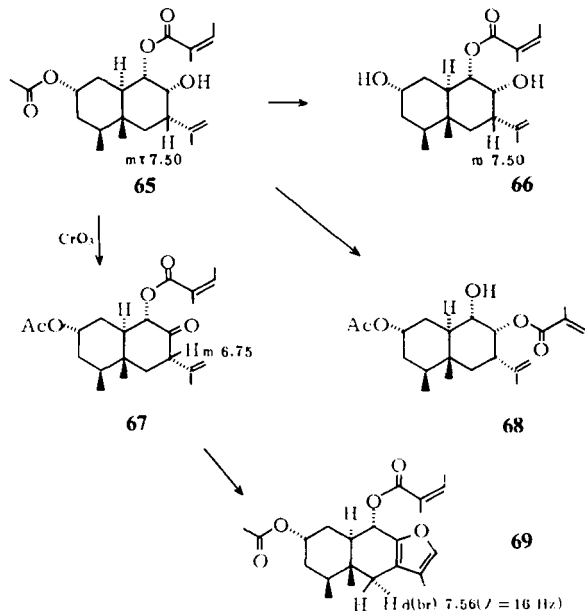
a) $J = 11.5 \pm 2$ Hz.

b) s(br).

c) $J = 6.5$ Hz.d) $J = 1.5 - 1.8$ Hz.e) $J = 1$ Hz.f) $J = 9$ Hz.g) $J = 1.3$ Hz.h) $J = 12$ Hz.i) $J = 3 \pm 3$ Hz.k) $J = 11 \pm 3.5$ Hz.l) $J = 10$ Hz.



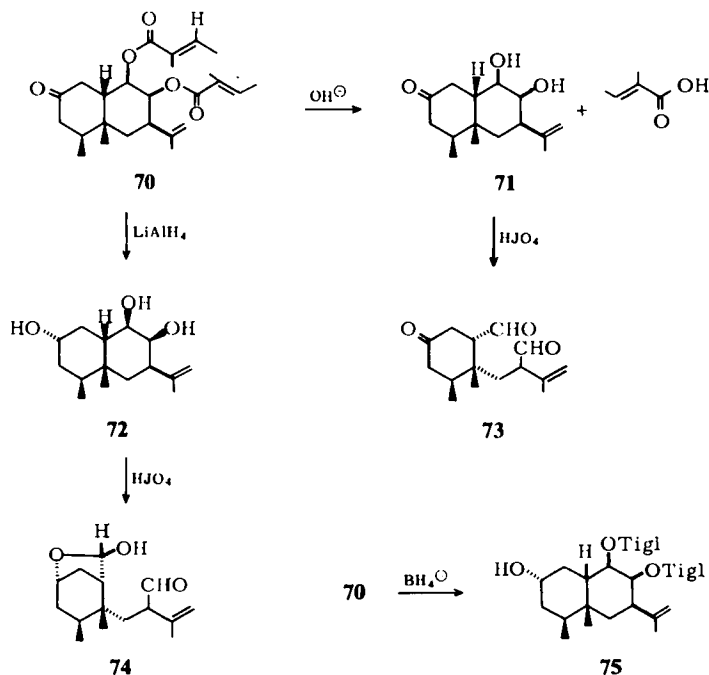
Das weniger polare Sesquiterpen besitzt die Summenformel $C_{22}H_{34}O_5$. Das NMR-Spektrum zeigt, daß eine Acetat- und eine Angelicatgruppe neben einer OH-Funktion vorhanden sind [$s \tau = 7.97$ (3); qq 3.90 ($J = 7 + 1$ Hz); dq 8.00 (3) ($J = 7 + 1$); dq 8.10 (3) ($J = 1 + 1$)]. Die NMR-Signale zeigen weiterhin, daß offensichtlich ein Diester von **60** vorliegt. Entsprechend erhält man mit Alanat das Triol **60**. Um zu klären, welche OH-Gruppe frei vorliegt, haben wir den Diester vorsichtig mit Alkali behandelt. Dabei erhält man ein Dihydroxy-angelicat sowie, offenbar durch Transacylierung gebildet, einen isomeren Diester. Die NMR-Spektren sind nur vereinbar mit den Formeln **66** und **68**, so daß dem Naturstoff die Konstitution **65** zukommen muß. Die Chromsäureoxidation in Pyridin liefert analog wie bei **58** neben dem Ketoester **67** das Furanderivat **69**:



Die oberirdischen Teile von *E. lateriflorus* enthalten ebenfalls **65** sowie **59**. Auch hier findet man keine Furanesquiterpene.

Wie bereits erwähnt, enthalten die oberirdischen Teile von *Euryops virgineus* (L. f.) DC ebenfalls ein Sesquiterpen, das die Summenformel $C_{25}H_{36}O_5$ besitzt. Die Verseifung liefert Tiglinsäure sowie ein Ketodiol der Summenformel $C_{15}H_{24}O_3$. Es handelt sich demnach um einen Ditiglinsäureester eines Sesquiterpens. Mit Lithiumalanat erhält man ein Triol, das jedoch nicht identisch ist mit **60**, obwohl die NMR-Daten erkennen lassen, daß das gleiche Substitutionsmuster vorliegen dürfte. Dem entsprechend läßt sich das Triol mit Perjodat spalten. Man erhält jedoch in diesem Falle eine Verbindung mit nur einer freien Aldehyd-Gruppe; die zweite liegt als cyclisches Halbacetal vor (s. Tab. 3). Auch das Ketodiol läßt sich mit Perjodat spalten. Hier erhält man einen Ketodialdehyd. Die Boranat-Reduktion führt nur zu einem axialen Alkohol, was nur verständlich ist, wenn eine Seite der Carbonylgruppe weitgehend abgeschirmt ist.

Alle diese Ergebnisse und die genaue Analyse der NMR-Spektren sind nur vereinbar mit den Formeln **70**–**75** (vgl. Tab. 3):



Bemerkenswert ist das Vorherrschen von Tiglinestern bei *E. virgineus* (L. f.) DC. Die Eremophilane **58**, **59**, **65** und **70** darf man sicher als Vorstufen für Furanesquiterpene ansehen. Die beobachtete Furan-Bildung bei der Chromsäureoxidation von **58** bzw. **65** dürfte weitgehend der Biogenese entsprechen.

Überblickt man die Inhaltsstoffe der Gattung *Euryops*, so fällt auf, daß hier Furanoeremophilane sehr charakteristisch sind. Mit einer Ausnahme (*E. lateriflorus*) kommen sie in allen bisher untersuchten Arten in mehr oder weniger hoher Konzentration und Variation vor. Wie schon diskutiert, darf man jedoch annehmen, daß die Sesquiterpene aus *E. lateriflorus* Vorstufen darstellen, so daß auch diese Art gut in das gesamte Schema einzuordnen ist. Eine Differenzierung der Gattung (z. B. Abtrennung der früheren Gattung *Gamolepis*) erscheint aufgrund der Inhaltsstoffe nicht gerechtfertigt, obwohl deutliche Unterschiede feststellbar sind, vor allem wenn man die jeweiligen Hauptinhaltsstoffe betrachtet. Auch die Seco-Verbindungen sind nur auf einige Arten beschränkt.

Furanoeremophilane sind bisher nur aus der Tribus *Senecioneae*, und zwar aus den botanisch nahe verwandten Gattungen *Cacalia*^{9,11}), *Petasites*¹²), *Ligularia*¹³), *Othonna*¹⁴), *Senecio*^{7,15}), *Farfugium*¹⁶) und *Adenostyles*¹⁷) isoliert worden. Obwohl diese Gattungen auf sehr verschiedene Florengebiete verteilt sind, ist diese Gruppe aufgrund ihrer Inhaltsstoffe eine sehr geschlossene und nimmt eine gewisse Sonderstellung in der Familie *Compositae* ein. Die sonst in dieser Familie so verbreiteten Acetylenverbindungen werden hier kaum angetroffen. Nur die Gattungen *Arnica* und *Doronicum*¹⁸), der einzige einjährige Vertreter der Gattung *Gamolepis* (Sekt. *Psilothonna*)¹⁹), sowie das Vorkommen von Spuren in *Senecio jacobea* L.²⁰) machen eine Ausnahme.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. C. Garbers, Univ. of Stellenbosch, und den Mitarbeitern des Botanical Garden Kirstenbosch danken wir für die Hilfe bei der Beschaffung des Pflanzenmaterials, Herrn Prof. Dr. A. M. Stephens, Univ. of Cape Town, für die Bereitstellung eines Labors.

- ¹¹) J. Harmatha, Z. Samek, L. Novotny, V. Herout und F. Sorm, Collect. Czech. Chem. Commun. **34**, 1739 (1969); Z. Samek, J. Harmatha, L. Novotny und F. Sorm, ebenda **34**, 2792 (1969); P. M. Brown und R. H. Thompson, J. Chem. Soc. C **1969**, 1184.
- ¹²) L. Novotny, K. Kotva, J. Tornun und V. Herout, Phytochem. **11**, 2795 (1972); L. Novotny, Z. Samek, J. Harmaths und F. Sorm, Collect. Czech. Chem. Commun. **34**, 336 (1969); L. Novotny, V. Herout und F. Sorm, ebenda **29**, 2138, 2189 (1964); L. Novotny, Z. Samek, V. Herout und F. Sorm, Tetrahedron Lett. **1968**, 1401; L. Novotny, V. Herout und F. Sorm, ebenda **1961**, 697; K. Naya und I. Takgi, ebenda **1968**, 629; L. Novotny, J. Toman und V. Herout, Phytochem. **7**, 1349 (1968).
- ¹³) I. Ishii, T. Tozyo und H. Minato, Tetrahedron **21**, 2605 (1965); Chem. Commun. **1968**, 104; Y. Ishizaka, Y. Tanahashi und T. Takahashi, ebenda **1969**, 551; M. Tada, Y. Moriyama, Y. Tanahashi und T. Takahashi, Tetrahedron Lett. **1971**, 4007.
- ¹⁴) F. Bohlmann und N. Rao, Tetrahedron Lett. **1973**, 613.
- ¹⁵) F. Martin Panizo, B. Rodriguez und S. Valverde, An. Quim. **66**, 571 (1970); W. Schild, Tetrahedron **27**, 5735 (1971).
- ¹⁶) H. Nagano, Y. Tanahashi, Y. Moriyama und T. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Japan **46**, 2840 (1973).
- ¹⁷) Zur Eingliederung in die Tribus vgl. J. Toman, J. Harmatha und L. Novotny, Preslia (Praha) **40**, 122 (1968); Z. Samek, J. Harmatha, L. Novotny und F. Sorm, Collect. Czech. Chem. Commun. **34**, 2792 (1969).
- ¹⁸) F. Bohlmann, F. Burkhardt und C. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.
- ¹⁹) F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. **104**, 954 (1971).
- ²⁰) J. Lam, Phytochem. **12**, 149 (1973).

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren, wenn nicht anders angegeben, in CCl_4 im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 bzw. CDCl_3 im Varian HA 100 bzw. XL 100 (τ -Werte, TMS als innerer Standard) und die Massenspektren im Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV) aufgenommen. Herrn G. Bieshalski danken wir für die zahlreichen Aufnahmen. Die Drehwerte in CDCl_3 bestimmte man im Perkin-Elmer-Polarimeter. Für die Säulenchromatographie (SC) benutzte man SiO_2 (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2 PF 254. Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (Sdp. 30–60°C) (=Ä/PÄ)-Gemische. Herrn Dr. H. Schwarz danken wir für die Hilfe bei der genauen Analyse des MS von 29.

Die Isolierung der Inhaltsstoffe der untersuchten Arten wurde wie folgt durchgeführt: Die Ä-Extrakte der frisch zerkleinerten Wurzeln bzw. oberirdischen Teile trennte man zunächst grob durch SC in PÄ, PÄ/Ä (10:1), PÄ/Ä (3:1), PÄ/Ä (1:1) und Ä-Fractionen. Diese Fractionen wurden dann mit dem gleichen Laufmittel durch mehrfache DC bis zu NMR-spektroskopisch einheitlichen Fractionen weiter aufgetrennt.

Die Extrakte aus oberirdischen Teilen befreite man vor der SC durch Digerieren mit Methanol von beträchtlichen Mengen an gesättigten Kohlenwasserstoffen. Diese Behandlung wiederholte man mit den PÄ-Fractionen der SC. Alle Furansequiterpene ohne eine 9-Oxo-gruppe waren sehr instabil, sie wurden nach erfolgter Reinigung stets sofort in Ä gelöst und bei -20°C aufbewahrt. In einigen Fällen war eine Reindarstellung nicht möglich, wenn praktisch nicht trennbare Estergemische vorlagen. Eine genaue Analyse von NMR- und Massenspektren erlaubte jedoch auch hier stets eine klare Interpretation. Die Mengenangaben erfolgten z. T. aufgrund UV-spektroskopisch ermittelter Werte.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Euryops hebecarpus (DC) B. Nord.*²¹⁾: Der Extrakt aus 500 g Wurzeln ergab mit Ä/PÄ (1:10) ein Gemisch von 20 mg 6, 400 mg 1 und ca. 50 mg 2. Mit Ä/PÄ (1:1) eluierte man ein Gemisch von 25 mg 3 und 5 mg 4. Die mit Äther erhaltenen Fractionen lieferten 6 mg 5.

Der Extrakt aus 1 kg oberirdischen Teilen ergab mit PÄ 0.3 g eines Gemisches von 6 und 14 (Verh. 2:1) und mit Ä/PÄ (1:3) und Ä/PÄ (1:1) ein Gemisch von 3 g 1, 15, 16 und 18. Ein Teil dieses Gemisches trennte man durch DC (Ä/PÄ 1:3) und erhielt 10% 1, 20% 15, 65% 16 und 5% 18. Die mit Ä eluierten Anteile gaben 5 mg 19 und 5 mg 20.

6 β -Angeloyloxy-4 α -hydroxyeuryopsin (1): Farbloses Öl. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 212 \text{ nm}$. — IR: OH 3550 (br); C=C—CO₂R 1705 (br), 1650 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 330.184 (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$ 330.183).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+50.4} \quad \frac{578}{+51.4} \quad \frac{546 \text{ nm}}{+60.3^\circ} \quad (c = 10.0)$$

50 mg 1 in 5 ml absol. Ä versetzte man mit 50 mg LiAlH_4 . Nach 5 min zersetzte man mit NH_4Cl -Lösung, nahm in Ä auf und erhielt nach Umkristallisation des Eindampfrückstandes in 80proz. Ausb. 10, farblose Kristalle, Schmp. 137°C (Ä/PÄ). — IR: OH 3380; C=C 1640 cm^{-1} . MS: $M^+ m/e$ 248.141 (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 248.141).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{581}{-13.3} \quad \frac{578}{+13.8} \quad \frac{546}{+16.0} \quad \frac{436}{-28.5} \quad \frac{365 \text{ nm}}{+48.2^\circ} \quad (c = 1.69)$$

20 mg 10 in 10 ml absol. Benzol erwärmte man 15 min mit 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure auf 80°C . Nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung reinigte man den Eindampf-

²¹⁾ Für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials danken wir Miss E. Esterhuizen, Bolus Herbarium, Kapstadt.

rückstand durch SC. Mit Ä/PÄ (1:10) eluierte man 6 mg 13, farblose Kristalle aus PÄ, Schmp. 80°C. — UV: λ_{\max} = 281.5, 275, 270.5, (258), 251 nm (ϵ = 4150, 3250, 3400, 9400, 10700). — IR: CO 1720 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 230.130 (ber. für $C_{15}H_{18}O_2$ 230.131).

4 α -Hydroxy-6 β -(isovaleryloxy)eurypsinsin (2): Farbloses Öl, nicht völlig frei von 1. — IR: OH 3550 (br), CO_2R 1720 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 332.195 (ber. für $C_{20}H_{28}O_4$ 332.196).

9-Oxoeurypsinsin (3): Farblose Kristalle aus PÄ, Schmp. 119–120°C. — UV: λ_{\max} = 291 nm (ϵ = 16200). — IR: C—C—CO—2-Furyl 1675, 1625, 1605, 1540, 880 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 230.130 (100%) (ber. für $C_{15}H_{18}O_2$ 230.131); — CH_3 215 (38); — CO 202 (9); RDA 188 (13); 202 — CHO 173 (12); 188 — CHO 159 (5).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+0.35} \quad \frac{578}{-2.8} \quad \frac{546}{+7.1} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-9.65^{\circ}} \quad (c = 1.3)$$

3 α -Angeloyloxy-9-oxofuranoeremophilan (4): Farblose Kristalle aus PÄ, Schmp. 161 bis 162°C. — UV: λ_{\max} 269 nm (ϵ = 12100). — IR: C=C— CO_2R 1730, 1645; α -Furanketon 1690, 1610, 1540 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 330.184 (25%) (ber. für $C_{20}H_{26}O_4$ 330.183); — CH_3 315 (1); RCO_2H 230 (100); 230 — CH_3 215 (50); 230 — CHO 201 (10); 215 — CO 187 (12); RCO^+ 83 (45); 83 — CO 55 (40).

6 β -Angeloyloxy-4 α -hydroxy-9-oxofuranoeremophilan (5): Farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 214°C. — UV: λ_{\max} = 269 nm (ϵ = 12800). — IR (KBr): OH 3300; C=C— CO_2R 1715, 1645; α -Furanketon 1670, 1610, 1540 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 346.179 (ber. für $C_{20}H_{26}O_5$ 346.178).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{9.8} \quad \frac{578}{10.1} \quad \frac{546}{-11.8} \quad \frac{436}{-23.9} \quad \frac{365 \text{ nm}}{-45.7^{\circ}} \quad (c = 0.4)$$

6-Angeloyloxy-4,5-didehydro-5,6-secoeurypsinsin (6): Farbloses, sehr instabiles Öl. — UV: λ_{\max} = 260, 220 nm. — IR: CO_2R 1720; C=C 1655, 1625, 1565 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 314.189 (9%) (ber. für $C_{20}H_{26}O_3$ 314.188), — RCO^+ 231 (40); — RCO_2H 214 (100); 214 — CH_3 199 (95); 108 (40); RCO^+ 83 (30); 83 — CO 55 (25).

20 mg 6 in 2 ml Methanol erwärmt man mit 1 ml 5 N KOH unter N_2 30 min auf 70°C. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Ä auf und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (Ä/PÄ 1:3). Man erhielt 10 mg 7, das in 10 ml Ä 2 h mit 200 mg MnO_2 gerührt wurde. Nach Abfiltrieren des MnO_2 reinigte man den Eindampfrückstand durch DC (Ä/PÄ 1:10) und erhielt 5 mg 2-(2,3-Dimethylbenzyl)-4-methyl-3-furancarbaldehyd (8), farbloses Öl. — UV: λ_{\max} = 269, 215 nm (ϵ = 7600, 2900). — IR: CHO 2740, 1700; Furan 1558; Aromat 1605, 1428, 1390 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 228.115 (100%) (ber. für $C_{15}H_{16}O_2$ 228.115), — CH_3 213 (45); — CO 200 (15); — CHO 199 (16); $C_8H_9^+$ 105 (21); $C_7H_7^+$ 91 (26); $C_6H_5^+$ 79 (24).

5 mg 8 in 2 ml absol. Ä versetzt man mit 50 mg $LiAlH_4$. Nach 30 min versetzte man mit NH_4Cl -Lösung und reinigte das Reduktionsprodukt durch DC (Ä/PÄ 1:3). Man erhielt 3 mg 2-(2,3-Dimethylbenzyl)-4-methyl-3-furanmethanol (9), farbloses Öl. — IR: OH 3600 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 230.132 (ber. für $C_{15}H_{18}O_2$ 230.131).

6-Hydroxy-4,5-didehydro-5,6-secoeurypsinsin-2-methylacrylat (14): Farbloses Öl. — IR: C=C— CO_2R 1725, 1640, 1165 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 300.1730 (15%) (ber. für $C_{19}H_{24}O_3$ 300.1725).

4 α -Hydroxy-6 β -(isobutyryloxy)eurypsinsin (15): Farbloses Öl. — IR: OH 3580 (br); CO_2R 1720; C=C 1640 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e$ 318.182 (38%) (ber. für $C_{19}H_{26}O_4$ 318.183); — RCO_2H 230 (100); 230 — CH_3 215 (32); 230 — H_2O 212 (36); RCO^+ 71 (52).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-42.2} \quad \frac{578}{+44.6} \quad \frac{546}{-50.6} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+98^{\circ}} \quad (c = 1.64)$$

1,10-Epoxy-4 α -hydroxy-6 β -isobutyryloxyfuranooeremophilan (16): Farbloses Öl. — IR: OH 3560 (br); CO₂R 1720 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 334.178 (ber. für C₁₉H₂₆O₅ 334.178).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} \text{C} = \begin{array}{cccccc} & 589 & 578 & 546 & 436 & 365 \text{ nm} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ & -10.0 & -10.1 & -11.8 & -25.6 & -51.0^{\circ} \end{array} \quad (c = 0.61)$$

100 mg **16** in 10 ml absol. THF erwärmte man 15 min mit 100 mg LiAlH₄ zum Sieden. Nach Zersetzen mit NH₄Cl-Lösung nahm man in Ä auf und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Ä/PÄ, farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 142.5°C (Ausb. 72%) (**17**). — MS: M⁺ *m/e* 266.152 (ber. für C₁₅H₂₂O₄ 266.152).

30 mg **17** in 5 ml Aceton erwärmte man 2 h mit 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure zum Sieden. Nach Zugabe von 0.5 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde i. Vak. eingedampft, in Ä aufgenommen und der Eindampfrückstand durch DC (Ä/PÄ 1:3) getrennt. Ausb. 70% **13**, identisch mit dem aus **10** erhaltenen Keton.

4 α -Hydroxy-6 β -isobutyryloxy-9-oxofuranooeremophilan (18): Farblose Nadeln aus Ä/PÄ, Schmp. 208°C. — UV: λ_{max} = 269 nm (ϵ = 12500). — IR (KBr): OH 3440; CO₂R 1730; α -Furanketon 1665 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 334.178 (4%) (ber. für C₁₉H₂₆O₅ 334.178); — O=C=C(CH₃)₂ 264 (3.5); — RCO⁺ 263 (6); — RCO₂H 246 (30); 246 — CH₃COCH₃ 188 (42); 246 — CH₂CH₂COCH₃ 175 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} \text{C} = \begin{array}{cccccc} & 589 & 578 & 546 & 436 & 365 \text{ nm} \\ \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ & -9.2 & -10.0 & -11.5 & -22.2 & -43.3^{\circ} \end{array} \quad (c = 0.2)$$

1,4;3,14-Diepoxy-4-hydroxy-5,6,9,10-tetrahydro-4,5-secofuranooeremophilan (19): Farbloses Öl. — UV: λ_{max} = 281, 275, 250 nm. — IR: OH 3640; Furan 880; OR 1100, 1085 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 260.106 (ber. für C₁₅H₁₆O₄ 260.105).

4-Oxo-5,6,9,10-tetrahydro-4,5-secofuranooeremophilan-5,1-carbolacton (20): Farblose Kristalle, Schmp. 110°C (Ä/PÄ). — UV: λ_{max} = 304, 293, 261.5, 246, 227.5 nm (ϵ = 1550, 2200, 4050, 6200, 46300). — IR: γ -Lacton 1775; CO 1720 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 258.089 (ber. für C₁₅H₁₄O₄ 258.089).

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Euryops chrysanthemoides (= Gamolepis chrysanthemoides DC)*²²⁾: Der Extrakt aus 500 g Wurzeln ergab 50 mg **6**, 200 mg **1** und 30 mg **4**. Der Extrakt aus 300 g oberirdischen Teilen lieferte 20 mg **6**, 200 mg **1**, 50 mg **4** und 30 mg **28**.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Euryops tenuissimus Less.*²³⁾: Der Extrakt aus 200 g Wurzeln ergab 5 mg **6**, 150 mg **26** (Ä/PÄ 1:3), 30 mg **1**, 3 mg **4** und 4 mg **27** (Ä/PÄ 1:1). Der Extrakt aus 300 g oberirdischen Teilen ergab 100 mg **6**, 100 mg **14**, 1 g **26**, 500 mg **16** und 20 mg **4** sowie 30 mg **28**.

2 β -Angeloyloxy-10 β -hydroxyfuranooeremophilan (26): Farbloses, instabiles Öl. — IR: OH 3520; CO₂R 1720 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 332.198 (ber. für C₂₀H₂₈O₄ 332.199).

2,9-Dioxoeuryopsin (27): Farblose Kristalle aus Ä, Schmp. 198°C. — UV: λ_{max} = 314, 255 nm (ϵ = 12800, 8900). — IR: COC—CCO—2-Furyl 1670, 1605; 1545 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 244.109 (100%) (ber. für C₁₅H₁₆O₃ 244.110); — CH₃ 229 (12); — CHO 215 (18); *m*-HOC₆H₄CH₃⁺ 108 (92).

²²⁾ Für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung der Pflanzen danken wir den Mitarbeitern des Bot. Inst. der Rhodes University, Grahamstown.

²³⁾ Für die Identifizierung der Pflanzen danken wir Herrn Dr. J. Rourke, Compton Herbarium, Kirstenbosch.

10 β -Angeloyloxy-2 β -hydroxyfuranoeremophilan (28): Farbloses Öl. — IR: OH 3500; CO₂R 1723 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 332.198 (12%) (ber. für C₂₀H₂₈O₄ 332.199); — H₂O 314 (38); — RCO₂H 232 (23); RCO⁺ 83 (100).

20 mg **28** in 5 ml Ä reduzierte man mit 20 mg LiAlH₄. Nach DC (Ä) erhielt man 10 mg **29**, identisch mit authentischem Material³⁾.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Euryops abrotanifolius DC*²³⁾: Der Extrakt aus 1.6 kg oberirdischen Teilen ergab 20 mg **6**, 25 mg **30** (Ä/PÄ 1:3) und mit Ä/PÄ (1:1) 50 mg **4**, 50 mg **31**, 30 mg **32**, 20 mg **33** (DC Ä/PÄ 1:1), 20 mg **34**³⁾ und 50 mg **35**⁸⁾ sowie ein nicht völlig trennbares Gemisch von 15 mg **36** und **37** (Ä/PÄ 2:1). Der Extrakt aus 800 g Wurzeln ergab 3 g **26**, 25 mg **38** (Ä/PÄ 1:3), 700 mg **28** und 200 mg **4**.

6 β -Angeloyloxy-1,10-epoxy-4 α -hydroxyfuranoeremophilan (31): Farbloses Öl. — IR: OH 3500 (br); CO₂R 1710 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 346.178 (1%) (ber. für C₂₀H₂₆O₅ 346.178); RCO₂H 246 (20); 246 — C₃H₆O 188 (100) (McLafferty, vgl. Mechanismus bei **16**); RCO⁺ 83 (95).

1,10-Epoxy-4 α -hydroxy-6 β -isovaleryloxyfuranoeremophilan (32): Farbloses, nicht rein erhaltenes Öl. — IR: OH 3500 (br); CO₂R 1720 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 348.194 (0.9%) (ber. für C₂₀H₂₈O₅); — RCO₂H 246 (20); 246 — C₃H₆O 188 (100); RCO⁺ 85 (92).

17,18-Epoxy-17,18-dihydroneoadenostylon (33): Farblose Kristalle aus Ä/CHCl₃, Schmp. 194°C. — IR: CO₂R 1750, 1145; C=C—CO—2-Furyl 1665, 1620, 1590, 1530, 890 cm⁻¹. — UV: λ_{\max} — (296), 288 nm (ϵ = 16700, 17500). — MS: M⁺ m/e 344.163 (ber. für C₂₀H₂₄O₅ 344.162).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} \text{C} = \frac{589}{-43.0} \quad \frac{578}{-44.0} \quad \frac{546 \text{ nm}}{-48.6^{\circ}} \quad (c = 1.36)$$

4 α -Hydroxy-6 β -senecionylxy-(bzw. 6 β -isovaleryloxy)-9-oxofuranoeremophilan (36 und 37): Nicht getrenntes Kristallisat. — IR: OH 3500 (br); CO₂R 1725, 1710; α -Furanketon 1665 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 346.179 bzw. 348.194 (ber. für C₂₀H₂₆O₅ 346.178 bzw. für C₂₀H₂₈O₅ 348.194).

10 β -Hydroxy-2 β -(2-methylacryloyloxy)furanoeremophilan (38): Farbloses Öl. — IR: OH 3430; C—C—CO₂R 1720, 1645 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 318.183 (12%) (ber. für C₁₉H₂₆O₄ 318.183); — H₂O 300 (29); 300 — RCO⁺ 231 (22); 300 — RCO₂H 214 (28); 214 — CH₃ 199 (53); 108 (100).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Euryops virgineus (L. f.) DC: Der Extrakt aus 250 g Wurzeln ergab 1 g **26**, 30 mg **3** und 50 mg **28**. Der Extrakt aus 500 g oberirdischen Teilen lieferte nach SC und DC 0.5 g **39** (Ä/PÄ 1:1), 30 mg **40** (Ä/PÄ 1:1), 200 mg Quercetin und 150 mg **70** (Ä/PÄ 1:1).

4 α -Hydroxy-6 β -(tiglinoyloxy)euryopsin (39): Farbloses Öl. — IR: OH 3540 (br); CO₂R 1720, 1695, 1265 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 330.183 (2%) (ber. für C₂₀H₂₆O₄ 330.183); — RCO₂H 230 (52); 230 — CH₃ 215 (12); 230 — H₂O 212 (15); 230 — CH₃COCH₃ 172 (92); RCO⁺ 83 (100).

4 α -Hydroxy-9-oxo-6 β -(tiglinoyloxy)furanoeremophilan (40): Farblose Kristalle, Schmp. 242°C. — IR: OH 3440 (br); CO—2-Furyl 1667, 1535; CO₂R 1705, 1263 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e 346.177 (1%) (ber. für C₂₀H₂₆O₅ 346.178); — H₂O 328 (1.5); — RCO₂H 246 (27); 246 — CH₃COCH₃ 188 (51); 246 — CH₃COCH₂CH₂ 175 (100); RCO⁺ 83 (60).

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Euryops linifolius DC*²³⁾: Der Extrakt aus 200 g oberirdischen Teilen ergab 50 mg **26**, 30 mg **38**, 250 mg **4**, 100 mg **42** (Ä/PÄ 1:1), 500 mg **34**, 200 mg **43** (Ä/PÄ 1:1) und 100 mg **41**³⁾. Aus dem Extrakt aus 150 g Wurzeln erhielten wir 80 mg **44**⁹⁾ und 40 mg **45** (Ä/PÄ 1:100), 300 mg **26**, 50 mg **28** und ca. 20 mg **38**.

Euryopanol-2-methylacrylat (**42**): Farblose Kristalle, Schmp. 144°C (Ä/PÄ). — IR: CO₂R 1720; α-Furanketon 1685 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 316.168 (ber. für C₁₉H₂₄O₄ 316.167).

1,10-Epoxy-6β-(2-methylacryloyloxy)-9-oxofuranoeremophilan (**43**): Nicht völlig frei von **42** erhaltenes farbloses Öl. — IR: CO₂R 1720; α-Furanketon 1690 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 330.146 (ber. für C₁₉H₂₂O₅ 330.147).

1,2-Dihydrocacalohastin (**45**): Nicht von **44** völlig trennbare Kristalle, Schmp. 75–82°C. — MS: M⁺ *m/e* 244.147 (60%) (ber. für C₁₆H₂₀O₂ 244.146); — CH₃ 229 (100); 213 (40); 214 (19); 199 (25); 184 (15); 154 (17).

30 mg **45/44** (Verh. 1:2) hydrierte man in Ä unter Zusatz von Palladium/BaSO₄ (5proz.) bis zur beendeten Wasserstoffaufnahme. Man erhielt 30 mg *1,2,11,12-Tetrahydrocacalohastin* (**46**), farbloses Öl. — IR: PhOR 1616 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 246.162 (32%) (ber. für C₁₆H₂₄O₂ 246.162); — CH₃ 231 (100); 216 (7); 201 (7); 200 (25); 185 (6).

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Euryops spathaceus DC*²³⁾: Der Extrakt aus 200 g Wurzeln ergab 50 mg **48**³⁾, 150 mg **26**, 20 mg **38**, 25 mg **28**, 10 mg **47** (Ä/PÄ 1:1) und 20 mg **49** (Ä/PÄ 1:1). Der Extrakt aus 500 g oberirdischen Teilen lieferte 100 mg **26**, mit Ä/PÄ (1:1) 100 mg **53** und **54** (ca. 5:1), 300 mg **50–52** (ca. 5:1:1), 30 mg **18** und **55** (ca. 2:1) und mit Ä/PÄ (3:1) 20 mg **43**, 15 mg **28**, 50 mg **56** und 30 mg **57**.

6β-(2-Methylacryloyloxy)-9-oxofuranoeremophilan (**47**): Farblose Kristalle, Schmp. 109.5°C (Ä/PÄ). — IR: C=C—CO₂R 1722, 1625; α-Furanketon 1690, 1540 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 316.167 (2.5%) (ber. für C₁₉H₂₄O₄ 316.167); — RCO⁺ 247 (55); — RCO₂H 230 (56); 230 — CH₃ 215 (17); RCO⁺ 69 (100).

6β-(2-Methylacryloyloxy)-9-oxoeuryopsin (**49**): Farbloses Öl. — IR: C=C—CO₂R 1730; C=C—CO 1683, 1625 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 314.151 (ber. für C₁₉H₂₂O₄ 314.152).

3β,6β-Bis(2-methylacryloyloxy)-9-oxoeuryopsin (**50**): Farbloses Öl. — IR: CO₂R 1727; C=C—CO 1687, 1630 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 398.174 (0.2%) (ber. für C₂₃H₂₆O₆ 398.173); — RCO₂H 312 (1.5); 312 — RCO⁺ 243 (51); 312 — RCO₂H 226 (100); 226 — CH₃ 211 (22); RCO⁺ 69 (90).

3β,6β-Bis(angeloyloxy)-9-oxoeuryopsin (**51**) und *6β-Angeloyloxy-3β-(2-methylacryloyloxy)-9-oxoeuryopsin* (**52**): Nicht getrenntes farbloses Öl. — IR: CO₂R 1725; C=C—CO 1685, 1630 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 412.188 und 426.205 (ber. für C₂₄H₂₈O₆ bzw. C₂₅H₃₀O₆ 412.189 und 426.204); — RCO₂H 326 + 312; 326 bzw. 312 — RCO₂H 226.

6β-(2-Methylacryloyloxy)-9-oxo-2,3-didehydroeuryopsin (**53**) und *6β-Angeloyloxy-9-oxo-2,3-didehydroeuryopsin* (**54**): Farbloses Kristallgemisch (ca. 5:1), Schmp. 133°C. — IR: CO₂R 1725; C=C—CO 1672, 1633 cm⁻¹. — UV: λ_{max} — (341), 327.5, (313), (300) nm (ε = 10900, 13400, 11600, 10000). — MS: M⁺ *m/e* 312.135 (0.8%) (ber. für C₁₉H₂₀O₄ 312.136) und 326.152 (ber. für C₂₀H₂₂O₄ 326.152); — RCO⁺ 243 (73); — RCO₂H 226 (59); 226 — CH₃ 211 (67); RCO⁺ 69 (100).

4α-Hydroxy-6β-(2-methylacryloyloxy)-9-oxofuranoeremophilan (**55**): Nicht frei von **18** erhaltene Kristalle. — IR: OH 3540; C=C—CO₂R 1725, 1640; α-Furanketon 1685 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 332.161 (ber. für C₁₉H₂₄O₅ 332.162).

6β-Angeloyloxy-3β-hydroxy-9-oxoeuryopsin (**56**): Farblose Kristalle, Schmp. 151°C (Ä/PÄ). — IR: OH 3610; C=C—CO₂R 1723, 1640; α-Furanketon 1690, 1535 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 344.162 (ber. für C₂₀H₂₄O₅ 344.162).

3β-Hydroxy-6β-(2-methylacryloyloxy)-9-oxoeuryopsin (**57**): Farblose Kristalle, Schmp. 145.5°C (Ä/PÄ). — IR: C=C—CO₂R 1725, 1640; α-Furanketon 1687 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 330.147 (7%) (ber. für C₁₉H₂₂O₅ 330.147).

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Euryops lateriflorus Less.*²³⁾: Der Extrakt aus 100 g Wurzeln ergab 300 mg **65** (Ä/PÄ 1:3) und 100 mg **58** (Ä/PÄ 1:1), das ca. 20% **59** enthält. Der Extrakt aus 200 g oberirdischen Teilen ergab 700 mg **65**, 300 mg **59** (Ä/PÄ 1:1), das noch ca. 10% **58** enthält, und ca. 50 mg Quercetin.

Lateriflorol-9-(cis-3-methyl-2-pentenoat) (**58**): Farblose, nicht völlig frei von **57** erhaltene Kristalle, Schmp. 64°C (Ä/PÄ). — IR (KBr): OH 3420; C—C—CO₂R 1710, 1645 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 350.245 (0.5%) (ber. für C₂₁H₃₄O₄ 350.246); — H₂O 332 (0.6); — RCO₂H 236 (11); 332 — H₂O 314 (0.8); 236 — H₂O 218 (31); 218 — CH₃ 203 (19); 218 — H₂O 200 (7); RCO⁺ 97 (100); 97 — CO 69 (20).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-48.7} \quad \frac{578}{50.3} \quad \frac{546}{-57.8} \quad \frac{436}{-103.2} \quad \frac{365 \text{ nm}}{-172.9^{\circ}} \quad (c \approx 1.09)$$

30 mg **58** in 3 ml Methanol erwärmte man mit 1.5 ml 20proz. Kalilauge 30 min zum Sieden. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Ä auf und erhielt 16 mg *Lateriflorol* (**60**), farblose Kristalle aus Ä, Schmp. 158°C. — IR (KBr): OH 3400; C—CH₂ 3100, 1639, 891 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 254.187 (ber. für C₁₅H₂₆O₃ 254.188).

Die wäbr. Phase lieferte nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure ein *cis,trans*-Isomeren-gemisch der *3-Methyl-2-pentensäure*⁹⁾, Ausb. 85%. — NMR: *cis*: t τ = 8.93 (3) (*J* = 7.5 Hz), q 7.36 (2) (*J* = 7.5); d 8.09 (3) (*J* = 1.5); s (br) 4.35 (1); s (br) — 0.25 (1). *trans*: t 8.93 (3) (*J* = 7.3), q 7.82 (2) (*J* = 7.2); d 7.83 (3) (*J* = 1.1); s (br) 4.32 (1); s (br) — 0.25 (1).

60 erhielt man auch durch Umsetzung von **58** (30 mg) mit LiAlH₄ in absol. Ä, Ausb. 65%.

20 mg **60** in 3 ml Dioxan versetzte man mit 100 mg NaJO₄ in 1 ml 2 N H₂SO₄. Nach 30 min nahm man in Ä auf und reinigte das Reaktionsprodukt durch DC (Ä/PÄ 3:1). Man erhielt 10 mg *2-(2-Formyl-3-methyl-3-butenyl)-5-hydroxy-2,3-dimethylcyclohexancarbaldehyd* (**61**), farbloses Öl. — IR: OH 3650; CHO 2740, 1737; C—CH₂ 1642, 890 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 252.172 (ber. für C₁₅H₂₄O₃ 252.173).

83 mg **58** in 2 ml absol. Pyridin rührte man 15 h mit 500 mg Chromsäure in 5 ml absol. Pyridin bei 24°C. Nach Zugabe von Ä wusch man neutral und trennte die Reaktionsprodukte durch DC (Ä/PÄ 1:1). Die unpolare Zone enthielt 20 mg *9α-(3-Methyl-2-pentenoxy)-2-oxoeuryopsin* (**63**), farbloses Öl. — IR: CO + CO₂R 1720; C=C 1642 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 344.200 (ber. für C₂₁H₂₈O₄ 344.199).

20 mg **63** in 1 ml CH₃OD versetzte man mit 5 mg Kalium-*tert*-butylat. Nach 24 h wurde i. Vak. eingedampft und der Ester durch DC (Ä/PÄ 1:1) gereinigt. Ausb. 80% [D₄]-**63**. — MS: M⁺ *m/e* 348 (8%); — RCO⁺ 251 (100); — RCO₂H 234 (30); 234 — CHO 205 (4); 234 — *CD₂COCD₂H 173 (40); 234 — *COCD₂CHCH₃ 162 (25); 162 — H 161 (21); 162 — CH₃ 147 (23); RCO⁺ 97 (45).

Lateriflorol-9-senecionat (**59**): Farblose Kristalle, nicht völlig frei von **58**, Schmp. 70°C. — IR: OH 3620; C—C—CO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 336.231 (2%) (ber. für C₂₀H₃₂O₄ 336.231); — RCO₂H 236 (11); 236 — H₂O 218 (24); RCO⁺ 83 (100).

30 mg **59** reduzierte man mit 50 mg LiAlH₄ und erhielt 15 mg **60**; identisch mit dem aus **58** erhaltenen Triol.

2-Acetat des Lateriflorol-9-angelicats (**65**): Farbloses Öl. — IR: OH 3610; OAc 1740, 1250; C—C—CO₂R 1720, 1645; C—CH₂ 3090, 910 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 378.239 (0.8%) (ber. für C₂₂H₃₄O₅ 378.240).

50 mg **65** ergaben bei der Reduktion mit 100 mg LiAlH₄ 20 mg **60**.

350 mg **65** in 10 ml Methanol versetzte man mit 3 ml 10proz. Kalilauge. Nach 3 h Stehenlassen bei 22°C versetzte man mit Wasser, nahm in Ä auf und erhielt nach DC (Ä/PÄ 1:1) 250 mg **65**, 40 mg **68** und 20 mg **66**.

Lateriflorol-9-angelicat (66): Farbloses Öl. · IR: OH 3620; C=C-CO₂R 1720, 1650; C=CH₂ 3095, 905 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 336.232 (0.5%) (ber. für C₂₀H₃₂O₄ 336.230); — H₂O 318 (0.5); — RCO₂H 236 (46); 236 — H₂O 218 (19); RCO⁺ 83 (100).

2-Acetat des Lateriflorol-8-angelicats (68): Farbloses Öl. — IR: OH 3600; OAc 1740, 1245; C=C-CO₂R 1723, 1645 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 378.239 (0.3%) (ber. für C₂₂H₃₄O₅ 378.240); — AcOH 318 (0.6); — RCO₂H 278 (0.5); 278 — CH₃CO 235 (1.7); 278 — AcOH 218 (32); 218 — CH₃ 203 (28); RCO⁺ 83 (100); H₃CCO⁺ 43 (33).

180 mg 65 in 3 ml absol. Pyridin wurden wie bei 56 mit 500 mg Chromsäure oxidiert. Nach DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 20 mg 69 und 40 mg 67.

Lateriflor-8-on-9-angelicat (67): Farbloses Öl. — IR: CO 1720–1750, 1250; C=C 1650 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 376.224 (ber. für C₂₂H₃₂O₅ 376.225).

2α-Acetoxy-9α-(angeloyloxy)eurypsinsin (69): Farbloses Öl. — IR: OAc 1730, 1245; C=C-CO₂R 1715, 1640 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 374.209 (5%) (ber. für C₂₂H₃₀O₅ 374.209); — AcOH 314 (6); 314 — RCO₂ 215 (72); 314 — RCO₂H 214 (31); 214 — CH₃ 199 (36); RCO₂H 100 (83); RCO⁺ 83 (100); 83 — CO 55 (95).

10βH-Lateriflor-2-on-8,9-ditiglat (70): Farbloses Öl. — IR: C=C-CO₂R 1725, 1650; CO 1720 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 416.256 (42%) (ber. für C₂₅H₃₆O₅ 416.256); — CH₃ 401 (10); — H₂O 398 (17); — RCO₂H 316 (40); 316 — O=C=C(H₃)CH=CH₂ 234 (38); 316 — RCO⁺ 233 (50); 316 — RCO₂ 217 (65); 316 — RCO₂H 216 (52); RCO⁺ 83 (100).

30 mg 70 in 3 ml Methanol erwärmte man 1 h mit 1 g KOH in 1 ml Wasser zum Sieden. Nach der Zugabe von Wasser nahm man in Ä auf und erhielt nach DC (Ä/PÄ 3:1) 15 mg 71 (*Lateriflor-2-on*), farbloses Öl. — IR: OH 3440; CO 1720; C=C 1650, 900 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 252.172 (30%) (ber. für C₁₅H₂₄O₃ 252.173); — H₂O 234 (33); 234 — CH₃ 219 (12); 234 — H₂O 216 (18); 216 — CH₃ 201 (16); C₃H₅⁺ 41 (100).

15 mg 71 in 2 ml Dioxan ließ man 30 min mit 100 mg NaJO₄ in 1 ml 2 N H₂SO₄ stehen. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch DC (Ä/PÄ 1:1) und erhielt 10 mg *2-(2-Formyl-3-methyl-3-butenyl)-2,3-dimethyl-5-oxocyclohexancarbaldehyd* (73), farbloses Öl. — IR: CHO 2730, 1725; CO 1725; C=CH₂ 3095, 1650, 900 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 250.156 (16%) (ber. für C₁₅H₂₂O₃ 250.157); — H₂O 232 (24); — CHO 221 (41); 221 — CO 193 (40); C₆H₇O⁺ 95 (100).

20 mg 70 in 5 ml Methanol reduzierte man mit NaBH₄ und reinigte das Reaktionsprodukt durch DC (Ä/PÄ 3:1), farbloses Öl, *10βH-2-epi-Lateriflorol-8,9-ditiglat* (75). · IR: OH 3590; CO₂R 1720, 1265; C=CH₂ 1650, 895 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 418.272 (6%) (ber. für C₂₅H₃₈O₅ 418.272); — RCO₂H 318 (15); 318 — H₂O 300 (7); 318 — RCO₂H 218 (70); 218 — H⁺ 217 (77); 218 — H₂O 200 (25); RCO⁺ 83 (100).

50 mg 70 in 5 ml absol. Ä reduzierte man mit 50 mg LiAlH₄. Nach Zersetzen mit verd. Schwefelsäure reinigte man das Reaktionsprodukt durch SC. Mit Ä eluierte man 25 mg 72 (*10βH-2-epi-Lateriflorol*), farbloses Öl. — MS: M⁺ *m/e* 254.187 (ber. für C₁₅H₂₆O₃ 254.188).

25 mg 72 in 3 ml Dioxan versetzte man mit 100 mg NaJO₄ in 2 ml 2 N H₂SO₄. Nach 30 min nahm man in Ä auf und reinigte das erhaltene Spaltprodukt durch DC (Ä/PÄ 3:1). Man erhielt 12 mg Halbacetal 74, farbloses Öl. — IR: OH 3620; CHO 2720, 1730; C=CH₂ 1645, 910 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* 252.173 (ber. für C₁₅H₂₄O₃ 252.173).

[122/74]