

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, XLI¹⁾

Über neue Sesquiterpene der Gattung *Senecio*

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 17. April 1974

Die Untersuchung mehrerer Arten der Gattung *Senecio* zeigt, daß in einigen Sektionen Furanoeremophilane typisch sind. Die Konstitutionen von 19 neuen Furanen (6–16, 18, 20, 22–26 und 29) konnten hauptsächlich durch spektroskopische Methoden geklärt werden. Weiterhin wurden ein Eremophilan-acetat (1) und eine Mischung von Diestern (32) isoliert.

Naturally Occuring Terpene Derivatives, XLI¹⁾

On New Sesquiterpenes from the Genus *Senecio*

The investigation of several species of genus *Senecio* shows, that in some sections furanoeremophilanes are typical. The constitution of 19 new furanes (6–16, 18, 20, 22–26 and 29) could be elucidated mainly by spectroscopic methods. Furtheron an eremophilane acetate (1) and a mixture of diesters (32) have been isolated.

Die Gattung *Senecio* ist bisher vor allem auf Alkaloide untersucht worden. Nur drei Arbeiten beschäftigen sich mit Sesquiterpenen²⁾. Wir haben daher eine Reihe südafrikanischer Vertreter dieser großen Gattung aus verschiedenen Sektionen untersucht, um festzustellen, ob auch hier ähnliche Sesquiterpene charakteristisch sind, wie es bei der Gattung *Euryops* der Fall ist^{3,4)}, die wie mehrere andere Gattungen, die Furansesquiterpene enthalten, zur Tribus *Senecioneae* gehört.

Die Wurzeln von *Senecio elegans* L. (Sekt. *Annui*) enthalten als Hauptinhaltsstoff ein Sesquiterpen der Summenformel $C_{17}H_{24}O_3$. Das IR-Spektrum zeigt, daß ein Ketoacetat vorliegen muß (OAc 1758, 1243; $C=C-CO$ 1714, 1640 cm^{-1}), während nach dem NMR-Spektrum offenbar ein Eremophilan-Derivat vorliegt, das eine Isopropylidengruppe in Konjugation zur Ketogruppe besitzt [t $\tau = 7.95$ (3) ($J = 1$ Hz) und s (br) 8.16 (3)]. Eine zweite Doppelbindung gibt sich durch ein olefinisches Signal [ddd $\tau = 4.29$ (1) ($J = 6, 3.5 + 2$ Hz)] zu erkennen, während ein weiteres

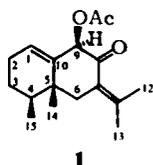
¹⁾ XL. Mitteil.: F. Bohlmann, C. Köppel und H. Schwarz, Chem. Ber. 107, 2905 (1974), vordringend.

²⁾ 2a) F. M. Panizo, R. Rodriguez und S. Valverde, Ann. Quim. (Paris) 66, 571 (1970); — 2b) W. Schild, Tetrahedron 27, 5735 (1971). — 2c) L. Novotny, M. Krojido, Z. Samek, J. Kohoutova und F. Sorm, Collect. Czech. Chem. Commun. 38, 739 (1973).

³⁾ F. Bohlmann, Ch. Zdero und M. Grenz, Chem. Ber. 107, 2730 (1974).

⁴⁾ F. Bohlmann, Ch. Zdero und N. Rao, Chem. Ber. 105, 3523 (1972).

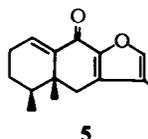
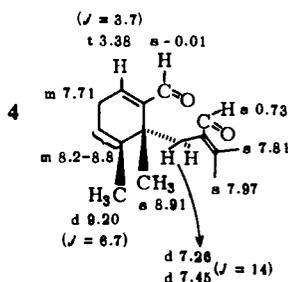
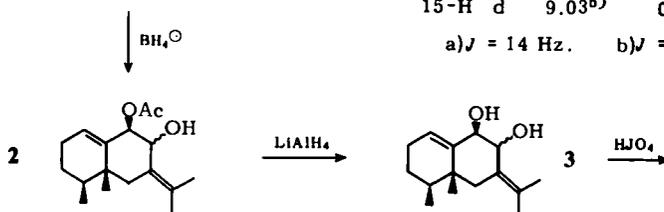
Signal bei $\tau = 4.13$ (1) ($J = 3, 3 + 2$ Hz) offenbar dem Proton an dem C-Atom, das die *O*-Acetat-Gruppe trägt, zuzuordnen ist. Mit Natriumborarat erhält man ein Epimerengemisch, das mit Alanat ein mit Perjodat spaltbares Diol ergibt. Damit ist die Stellung der *O*-Acetat-Funktion gesichert. Zusammen mit den übrigen Daten ergibt sich damit die Formel 1, wobei die Stereochemie durch das NMR-Spektrum unter Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Shift-Reagenz gestützt wird:



9 β -Acetoxy-1,10-didehydrofukinon

	τ (in CDCl_3)	+ $\text{Eu}(\text{fod})_3$ Δ
1-H	ddd 4.29	0.20
2-H	m 7.95	
3,4-H	m 8.5	
6-H	d 7.44 ^{a)}	0.09
6'-H	d 7.66 ^{a)}	0.11
9-H	ddd 4.13	0.54
12-H	t 7.95	0.09
13-H	s(br) 8.16	0.06
14-H	s 8.91	0.08
15-H	d 9.03 ^{b)}	0.06

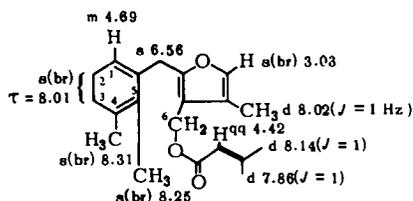
a) $J = 14$ Hz. b) $J = 6.5$ Hz.



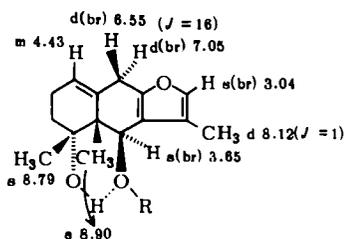
Die polaren Fraktionen ergeben das schon aus *Euryops*-Arten isolierte 9-Oxoerypsin (5)³⁾ sowie Luteolin.

Die oberirdischen Teile enthalten Furansequiterpene, die wiederum den aus *Euryops*-Arten³⁾ isolierten sehr ähneln. Die NMR- und Massenspektren zeigen, daß es sich um die 5,6-Seco-Verbindung 6 und um die nur teilweise trennbaren Euryopsin-Derivate 7-9 handelt.

Die NMR-Signale für 7-9 sind bis auf die der Esterreste und für 6-H (für 7 s (br) $\tau = 3.73$) gleich.



6 (6-Senecionyoxy-4,5-didehydro-5,6-secoeurypsine)

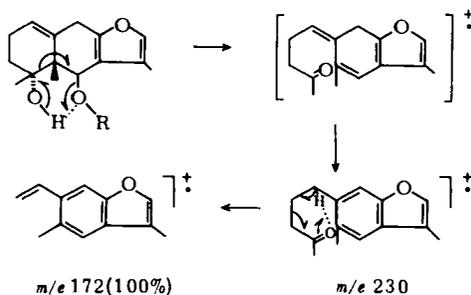


7: R = (tq 7.65, d 8.82, t 9.01)
(4 α -Hydroxy-6 β -(2-methylbutyryloxy)-
eurypsine)

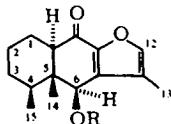
8: R = (qq 4.42, d 7.86, d 8.14)
(4 α -Hydroxy-6 β -senecionyoxy-
eurypsine)

9: R = (m 3.11, m 8.25)
(4 α -Hydroxy-6 β -tiglinoyloxy-
eurypsine)

Bei den Massenspektren tritt wiederum die charakteristische Fragmentierung nach folgendem Schema in den Vordergrund (vgl. I. c.³⁾):



Die oberirdischen Teile von *Senecio umbellatus* L. (Sekt. *Microlobi*) enthalten ebenfalls komplexe Gemische verschiedener Furanesquiterpene. Die spektroskopischen Daten der weniger polaren Anteile sind nur vereinbar mit den Formeln 10–12, wobei jedoch 11 und 12 nicht trennbar waren. Da das 10-H-Signal nicht bei ca. $\tau = 7$ liegt (vgl.³⁾), nehmen wir an, daß die Ketone *trans*-verknüpft sind:



10: R = (qq $\tau = 7.43$, d 8.79)
(6 β -Isobutyryloxy-9-oxo-10 α H-
furaneremophilan)

11: R = (qq 3.82, dq 7.94, dq 8.09)

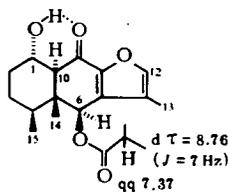
12: R = (s(br) 7.79, m 8.7, d 9.14)

NMR-Daten (in CCl₄, τ -Werte)

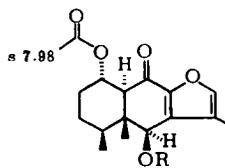
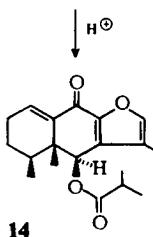
	10	11	12
6-H	s 3.74	s 3.65	s 3.75
12-H	q 2.75 ^{a)}	q 2.74 ^{a)}	q 2.74 ^{a)}
13-H	d 8.17 ^{a)}	d 8.20 ^{a)}	d 8.17 ^{a)}
14-H	s 9.10	s 9.09	s 9.10
15-H	d 9.15 ^{b)}	d 9.15 ^{b)}	d 9.15 ^{b)}

a) $J = 1$ Hz.b) $J = 6.5$ Hz.

Bei der Chromatographie an Kieselgel isoliert man im Anschluß an **10**–**12** einen Diester und daran anschließend einen entsprechenden Monoester mit einer freien OH-Gruppe und der Summenformel C₁₉H₂₆O₅. Wiederum handelt es sich um ein α -Furanketon. Die Stellung der beiden anderen O-Funktionen ergibt sich aus den NMR-Daten. Ein Singulett bei $\tau = 3.63$ (**1**) erfordert einen Esterrest an C-6, während ein Multiplett bei $\tau = 5.88$ (**1**) eine sekundäre OH-Gruppe vermuten läßt, die offenbar an C-1 steht, da ein Dublett bei $\tau = 7.62$ (**1**) ($J = 10$ Hz) mit diesem Multiplett koppelt, wie durch Doppelresonanz gezeigt werden kann. Somit folgt dieses Signal dem 10-H zugeordnet werden. Daraus folgt weiterhin die *trans*-Verknüpfung der Ringe und die äquatoriale Stellung der OH-Gruppe. Entsprechend beobachtet man im IR-Spektrum eine innermolekulare H-Brücke zu der am C-9 stehenden Keto-Gruppe. Mit *p*-Toluolsulfonsäure erhält man erwartungsgemäß ein kreuzkonjugiertes Keton (**14**). Demnach muß dem Naturstoff die Struktur **13** zukommen. Die NMR-Signale des Diesters lassen vermuten, daß ein Ester von **13** vorliegt. Alle Daten sind vereinbar mit der Formel **15** (1 α -Acetoxy-6 β -isobutyryloxy-9-oxo-10 α -*H*-furaneremophilan). Neben **13** enthält die Pflanze einen weiteren Ester, der nicht rein erhalten wurde. Die spektroskopischen Daten sprechen jedoch eindeutig für die Konstitution **16**:



13 (1 α -Hydroxy-6 β -isobutyryloxy-9-oxo-10 α -*H*-furaneremophilan)



15: R = **16**: R = (m 3, 12, m 8, 23)

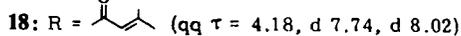
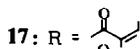
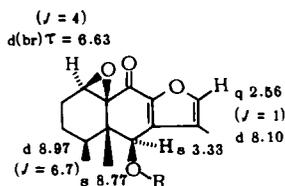
OH statt OAc

NMR-Signale von 13–16 (in CDCl₃, τ-Werte)

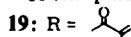
	13	14	15	16
1-H	m 5.88	t 3.01 d)	m 4.71	m 5.88
6-H	s 3.63	s 3.62	s 3.62	s 3.57
10-H	d 7.62 a)		d 7.33 a)	d 7.62 a)
12-H	q 2.62 b)	q 2.61 b)	q 2.67 b)	q 2.67 b)
13-H	d 8.13 b)	d 8.08 b)	d 8.13 b)	d 8.13 b)
14-H	s 9.02	s 8.86	s 9.01	s 9.03
15-H	d 9.12 c)	d 9.02 c)	s 9.09 c)	s 9.12 c)

a) $J = 10$ Hz.b) $J = 1$ Hz.c) $J = 6.5$ Hz.d) $J = 3.7$ Hz.

Die oberirdischen Teile von *Senecio glastifolius* L. f. (Sekt. *Rigidi*) enthalten ebenfalls Furanoeremophilane. Die polaren Anteile liefern ein sehr schwer trennbares Ketongemisch. Nach den spektroskopischen Daten handelt es sich um die Epoxide 17–19; 17 und 19 haben wir bereits aus *Euryops*-Arten isoliert^{3,4)}:

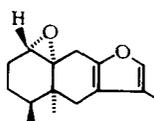
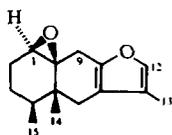


(9-Oxo-6β-senecionyl-1β,10-epoxyfuran-eremophilan)



Die Wurzeln enthalten ein weiteres Furanesquiterpen der Summenformel C₁₅H₂₀O₂. Die NMR-Daten zeigen, daß die Verbindung offensichtlich identisch ist mit dem von Schild^{2b)} aus *Senecio silvaticus* L. isolierten Epoxid. Aufgrund einiger Reaktionen wurde die Konfiguration 20a angenommen. Nach Überführung in das Euryopsin erhält der Autor durch Hydrierung erwartungsgemäß das *trans*-verknüpfte Furanoliguranan, was jedoch nur Rückschlüsse auf die *cis*-Stellung der Methylgruppen gibt und nichts über die Konfiguration des Epoxids aussagt.

Zur Klärung dieser Frage haben wir das NMR-Spektrum unter Zusatz von Eu(fod)₃ untersucht. Da die Methylsignale relativ stark verschoben werden, muß die Epoxidgruppe β-ständig stehen. Dem Naturstoff kommt somit die Formel und Konfiguration 20 zu:



20 a

20 (1β, 10-Epoxyfuraneremophilan)

20 (1 β ,10-Epoxyfuranoeremophilan)

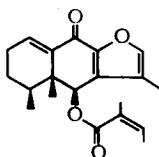
τ (in CCl ₄)		+ Eu(fod) ₃ Δ		+ Eu(fod) ₃ Δ
1-H	t 7.10 ^{a)}	2.34 ^{c)}	13-H	d 8.10 ^{c)}
9-H	m 7.9	1.8	14-H	s 9.10
9'-H	d (br) 6.88 ^{b)}	1.07	15-H	d 9.17 ^{d)}
12-H	s (br) 3.04	0.10		

a) $J = 2$ Hz.b) $J = 17$ Hz.c) $J = 1$ Hz.d) $J = 6.5$ Hz.

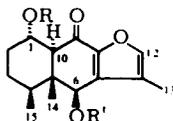
Da wir annehmen, daß Euryopsin der Grundkörper und die Vorstufe für die Furanoeremophilane ist⁴⁾, handelt es sich bei 20 um eine dem Grundkörper sehr nahestehende Verbindung.

Auch die Wurzeln von *Senecio rigidus* L. (Sekt. *Rigidi*) enthalten Furansesquiterpene. Neben 21³⁾ isoliert man zwei Ketodiester, die nicht trennbar sind. Es handelt sich offensichtlich um Isomere, die beide die Summenformel C₂₂H₂₈O₆ besitzen. Das NMR-Spektrum läßt erkennen, daß es sich um α -Furanketone handelt, die je einen Acetat- und einen Angelicat-Rest tragen. Alle Daten sind nur vereinbar mit den Konstitutionen 22 und 23.

Eine weitere Verbindung, die nur einen Angelicasäureesterrest und dafür eine freie OH-Gruppe besitzt, hat nach dem NMR-Spektrum die Formel 24. Es handelt sich also bei 22–24 um Derivate desselben Dioxyketons wie bei 13:



21



22: R = Ac, R' = Ang

23: R = Ang, R' = Ac

24: R = H, R' = Ang

Ang = Angeloyl

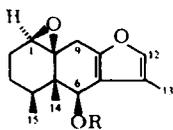
NMR-Signale von 22–24 (in CDCl₃, τ -Werte)

	22	23	24
1-H	m 4.69	m 4.69	m 5.85
6-H	s 3.51	s 3.61	s 3.53
10-H	d 7.33 ^{a)}	d 7.31 ^{a)}	d 7.60 ^{a)}
12-H	q 2.68 ^{b)}	q 2.68 ^{b)}	q 2.62 ^{b)}
13-H	d 8.15 ^{b)}	d 8.12 ^{b)}	d 8.14 ^{b)}
14-H	s 9.00	s 9.01	s 9.00
15-H	d 9.10 ^{c)}	d 9.11 ^{c)}	d 9.11 ^{c)}

a) $J = 10$ Hz.b) $J \approx 1$ Hz.c) $J = 6.5$ Hz.

Die oberirdischen Teile ergeben ebenfalls mehrere Furansesquiterpene. Die unpolaren Anteile enthalten ein Gemisch von drei Epoxiden. Die NMR- und Massen-

spektren zeigen, daß es sich um die Ester **25**–**27** handeln muß. **27** haben wir bereits aus *Euryops*-Arten isoliert⁴⁾:



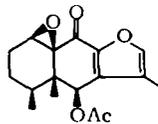
- 25**: R = (dq τ = 3.86, dq 4.44, dd 8.01)
 [6 β -(2-Methylacryloyloxy)-1 β , 10-epoxyfurano-
 eremophilan]
26: R = (qq 4.31, d 7.79, d 8.07)
 (6 β -Senecionylloxy-1 β , 10-epoxyfuranoeremophilan)
27: R = Ac

NMR-Daten von **25** und **26** (in CCl₄, τ -Werte)

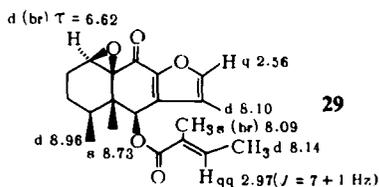
	25	26
1-H	d (br) 7.02 ^{a)}	d (br) 7.02 ^{a)}
6-H	dd 3.65 ^{b)}	dd 3.70 ^{b)}
9 β -H	dd (br) 6.84 ^{c)}	dd (br) 6.84 ^{c)}
9 α -H	d (br) 7.91 ^{d)}	d (br) 7.91 ^{d)}
12-H	s (br) 3.04	s (br) 3.04
13-H	d 8.20 ^{e)}	d 8.20 ^{e)}
14-H	s 8.81	s 8.81
15-H	d 8.88 ^{f)}	d 8.88 ^{f)}

- a) J = 3.8 Hz.
 b) J = 2.5 + 1.3 Hz.
 c) J = 17 + 2 Hz.
 d) J = 17 Hz.
 e) J = 1 Hz.
 f) J = 6.5 Hz.

Auch die polaren Anteile enthalten ein komplexes Gemisch, das nur unvollständig trennbar ist. Neben **18**, **19** und **28**³⁾ isoliert man einen Ketoester, dem aufgrund der spektroskopischen Daten die Formel **29** zukommen muß. Die NMR-Signale entsprechen denen von **18**:



18



29

9-Oxo-6 β -tiglinoyloxy-1 β , 10-epoxyfuranoeremophilan

Die Wurzeln von *Senecio pterophorus* DC (Sekt. *Rigidi*) enthalten in sehr kleiner Menge **21** und **14**, das bereits durch Wasserabspaltung aus **13** erhalten wurde.

Aus der Sekt. *Scandentes* haben wir *Senecio angulatus* DC und *S. tamoides* DC untersucht, beide enthalten keine Furanesquiterpene. Das gleiche gilt für *S. paniculatus* Berg. (Sekt. *Leptophyllii*). Die oberirdischen Teile von *Senecio pinifolius* Lam.

Einige Vertreter der Sekt. *Kleinia*, die z. T. auch als Gattung abgetrennt wird und die wir untersucht haben, ergaben keine Furansesquiterpene.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. J. Rourke, Botanical Garden Kirstenbosch, für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: in CCl_4 , Beckman IR 9; NMR-Spektren: in CDCl_3 bzw. CCl_4 , Varian HA 100 oder XL 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte); Massenspektren: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV); Drehwerte: in CHCl_3 , Perkin-Elmer-Polarimeter. — Die Destillationen wurden im Kugelrohr durchgeführt, die angegebenen Siedetemperaturen sind die des Luftbades. Die Isolierung und Auftrennung der Substanzen erfolgte nach folgendem Schema: Die frisch zerkleinerten, im September 1973 in Südafrika gesammelten Pflanzenteile extrahierte man bei Raumtemp. mit Äther und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch Säulenchromatographie an SiO_2 (Akt.-St. II), wobei die Extrakte aus oberirdischen Teilen zunächst durch Digerieren mit Methanol von gesättigten Kohlenwasserstoffen und Fetten befreit wurden. Dünnschichtchromatographisch analoge Fraktionen wurden vereinigt und durch Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO_2 PF 254) wiederholt getrennt, bis NMR-einheitliche Zonen erhalten wurden. Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (Sdp. 30–60°C)-Gemische (= Ä/PÄ). Die Mengenangaben sind z. T. spektroskopisch ermittelte Werte.

Senecio elegans L.: 250 g Wurzeln ergaben 80 mg **1** (Ä/PÄ 1:3), 10 mg **5** und 50 mg Luteolin. 150 g oberirdische Teile lieferten 20 mg **6** (Ä/PÄ 1:20), 50 mg **7** (Ä/PÄ 1:3), 10 mg **8** (Ä/PÄ 1:3) und 5 mg **9** (Ä/PÄ 1:3).

9 β -Acetoxy-1,10-didehydrofukinon (1): Farbloses Öl, Sdp. 120°C/0.1 Torr. — IR: OAc 1758, 1243; C=CCO 1714, 1640 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e = 276.172$ (5%) (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$ 276.1725); — $\text{CH}_2=\text{CO}$ 234 (91); — AcOH 216 (100); 234 — CH_3 219 (15); 234 — CHO 205 (26); 216 — CH_3 201 (61).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-52.7} \quad \frac{578}{-54.0} \quad \frac{546 \text{ nm}}{-57.9^\circ} \quad (c = 3.41)$$

25 mg **1** in 2 ml Methanol reduziert man mit 50 mg NaBH_4 . Das erhaltene Carbinol ist ein Epimerengemisch (NMR: OAc s $\tau = 7.90$ und 7.93), Ausb. 90%. 20 mg **2** in 3 ml absol. Ä reduziert man mit 50 mg LiAlH_4 und zersetzt anschließend mit verd. Schwefelsäure. Das erhaltene Diol **3** wurde ohne weitere Reinigung in 2 ml Methanol mit 50 mg Natriumperjodat in 1 ml 2 N H_2SO_4 versetzt. Nach 15 min gab man Wasser zu und nahm in Ä auf. Nach DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 12 mg *6-(2-Formyl-3-methyl-2-butenyl)-5,6-dimethyl-1-cyclohexen-1-carbaldehyd (4)*, farbloses Öl. — IR: CHO 2725, 1695, 1675; C=C 1628 cm^{-1} . MS: $M^+ m/e = 234.163$ (5%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ 234.162); — H_2O 216 (10); — CHO 205 (41); — $\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{CHO})-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 137 (100); 216 — CHO 187 (13); 137 — CO 109 (96).

6-Senecionyloxy-4,5-didehydro-5,6-secoeurypsine (6): Farbloses Öl. — IR: C=CCO₂R 1720, 1655 cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e = 314.189$ (1%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$ 314.188); — RCO₂H 214 (73); 214 — CH_3 199 (100).

4 α -Hydroxy-6 β -(2-methylbutyryloxy)eurypsine (7): Farbloses Öl. — IR: OH 3550; CO₂R 1717 (Brückengebunden) cm^{-1} . — MS: $M^+ m/e = 332.197$ (12%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ 332.196); — RCO₂H 230 (61); 230 — CH_3 215 (15); 230 — $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2$ 172 (100) (McLafferty).

4 α -Hydroxy-6 β -senecionylxy- bzw. *-tiglinoyloxyeuryopsin* (**8** und **9**): Nicht getrenntes farbloses Öl. — IR: OH 3540; C=CCO₂R 1700, 1655 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 330.183 (4%) (ber. für C₂₀H₂₆O₄ 330.183); — RCO₂H 230 (42); 230 — CH₃C(OH)=CH₂ 172 (100).

Senecio umbellatus L.: 200 g Wurzeln ergaben keine Furansesquiterpene. 300 g oberirdische Teile lieferten mit Ä/PÄ (1:2) 30 mg **10**, 10 mg **11** und 3 mg **12**, mit Ä/PÄ (1:1) 50 mg **15**, 500 mg **13** und 20 mg **16**.

6 β -Isobutyryloxy-9-oxo-10 α H-furanoeremophilan (**10**): Farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 95°C. — IR: CO₂R 1740; α -Furanketon 1695 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 318.183 (4%) (ber. für C₁₉H₂₆O₄ 318.183); — O=C=C(CH₃)₂ 248 (92); — RCO₂H 230 (41); RCO⁺ 71 (100).

6 β -Angeloyloxy-9-oxo-10 α H-furanoeremophilan (**11**): Farbloses Öl. — IR: C=CCO₂R 1725, 1645; α -Furanketon 1696 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 330.183 (2%) (ber. für C₂₀H₂₆O₄ 330.183); — O=C=C(CH₃)CH=CH₂ 248 (100); — RCO⁺ 247 (56); — RCO₂H 230 (37); 230 — CH₃ 215 (16); 230 — CHO 201 (11); RCO⁺ 83 (100); 83 — CO 55 (84).

6 β -Isovaleryloxy-9-oxo-10 α H-furanoeremophilan (**12**): Farbloses, nicht frei von **11** erhaltenes Öl. — IR: CO₂R 1740; α -Furanketon 1695 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 332.197 (ber. für C₂₀H₂₈O₄ 332.196); — RCO⁺ 247; — RCO₂H 230; RCO⁺ 85.

1 α -Hydroxy-6 β -isobutyryloxy-9-oxo-10 α H-furanoeremophilan (**13**): Farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 110–112°C. — IR: OH 3545; α -Furanketon 1682 (brückengebunden); CO₂R 1745 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 334.178 (3.5%) (ber. für C₁₉H₂₆O₅ 334.178); — RCO⁺ 263 (32); — RCO₂H 246 (46); 246 — H₂O 228 (58); 228 — CH₃ 213 (40); RCO⁺ 71 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-30.2} \quad \frac{578}{-32.7} \quad \frac{546}{-40.1} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-107.2^{\circ}} \quad (c = 1.16)$$

5 mg **13** erwärmte man in 2 ml absol. Benzol 30 min mit 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure. Nach DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 2 mg *6 β -Isobutyryloxy-9-oxoeuryopsin* (**14**), farbloses Öl. — IR: CO₂R 1743; C=CCO Furan 1684, 1633, 1540 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 316.175 (ber. für C₁₉H₂₄O₄ 316.175).

1 α -Acetoxy-6 β -isobutyryloxy-9-oxo-10 α H-furanoeremophilan (**15**): Farbloses Öl. — IR: CO₂R 1747, 1248; α -Furanketon 1706 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 376.189 (3%) (ber. für C₂₁H₂₈O₆ 376.189); — H₂C=C=O 334 (3); 334 — RCO⁺ 263 (35); 334 — RCO₂H 246 (70); 246 — H₂O 228 (65); 228 — CH₃ 213 (37); RCO⁺ 71 (100).

1 α -Hydroxy-9-oxo-6 β -tiglinoyloxy-10 α H-furanoeremophilan (**16**): Farbloses, nicht frei von **13** erhaltenes Öl. — IR: OH 3540; CO₂R 1720; α -Furanketon 1683 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 346.177 (ber. für C₂₀H₂₆O₅ 346.178); — RCO⁺ 263; — RCO₂H 246; RCO⁺ 83.

Senecio glastifolius L. f.: 200 g Wurzeln ergaben 15 mg **20** (Ä/PÄ 1:10). 500 g oberirdische Teile lieferten mit Ä/PÄ (1:1) 900 mg eines Gemisches von **17**–**19** (ca. 4:2:3), das nur unvollständig trennbar war. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Ä/PÄ erhielt man aus der mittleren Zone der DC **18** weitgehend rein.

1 β ,10-Epoxyfuranoeremophilan (**20**): Farbloses Öl, Sdp. 120°C/0.1 Torr. — MS: M⁺ *m/e* = 232.146 (ber. für C₁₅H₂₀O₂ 232.146).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-24.3} \quad \frac{578}{-25.0} \quad \frac{546}{-28.3} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-46.0^{\circ}} \quad (c = 0.85)$$

9-Oxo-6 β -senecionylxy-1 β ,10-epoxyfuranoeremophilan (**18**): Nicht völlig frei von **17** und **19** erhaltene Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 138–140°C. — IR: C=CCO₂R 1725, 1653; α -Furanketon 1705 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 344.162 (2.5%) (ber. für C₂₀H₂₄O₅ 344.162); — O=C=CHC(CH₃)=CH₂ 262 (14); — RCO₂H 244 (12); RCO⁺ 83 (100).

Senecio rigidus L.: 200 g Wurzeln ergaben 30 mg **21**³⁾ und mit Ä/PÄ (2:1) je 5 mg **22/23** und **24**. -- 300 g oberirdische Teile lieferten mit Ä/PÄ (1:10) 12 mg **25**, 10 mg **26** und 5 mg **27**⁴⁾ und mit Ä/PÄ (1:1) 150 mg **28**³⁾, 50 mg **18**, 40 mg **19** und 40 mg **29**. Die Trennung war auch nach mehrfacher DC unvollständig, erst durch mehrfaches Umkristallisieren aus Ä/PÄ konnte **29** weitgehend rein erhalten werden.

1 α -Acetoxy-6 β -angeloyloxy- bzw. *1 α -Angeloyloxy-6 β -acetoxy-9-oxo-10 α H-furanoeremophilan* (**22** und **23**): Nicht trennbares Kristallgemisch aus Ä/PÄ, Schmp. 166–170°C. – IR: OAc 1748, 1250; C=CCO₂R 1725, 1650; α -Furanketon 1703 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* – 388.189 (2%) (ber. für C₂₂H₂₈O₆ 388.189); – H₂C=C=O 346 (5); – H₃CCO⁺ 345 (10); – RCO⁺ 305 (8); 346 – RCO₂H 246 (79); 345 – RCO₂H 245 (52); 246 – H₂O 228 (80); RCO⁺ 83 (100).

6 β -Angeloyloxy-1 α -hydroxy-9-oxo-10 α H-furanoeremophilan (**24**): Farbloses Öl. – IR: OH 3530; CO₂R 1718; α -Furanketon 1680 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* – 346.178 (2%) (ber. für C₂₀H₂₆O₅ 346.178); – RCO⁺ 263 (10); RCO⁺ 83 (100).

6 β -(2-Methylacryloyloxy)-1 β ,10-epoxyfuranoeremophilan (**25**): Farbloses Öl. – IR: C=CCO₂R 1715, 1640 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* – 316.168 (ber. für C₁₉H₂₄O₄ 316.167).

6 β -Senecionylloxy-1 β ,10-epoxyfuranoeremophilan (**26**): Farbloses, nicht frei von **25** erhaltenes Öl. – IR: C=CCO₂R 1720, 1645 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* = 330.184 (1%) (ber. für C₂₀H₂₆O₄ 330.183); – RCO₂H 230 (71); 230 – CH₃ 215 (42); RCO⁺ 83 (100); 83 – CO 55 (85).

9-Oxo-6 β -tiglinoyloxy-1 β ,10-epoxyfuranoeremophilan (**29**): Nicht frei von **19** erhaltene farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 103–105°C. IR: C=CCO₂R 1728, 1660; α -Furanketon 1708 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* = 344.163 (ber. für C₂₀H₂₄O₅ 344.162).

Senecio pierophorus DC: 50 g Wurzeln ergaben 3 mg **21** und 3 mg **14**, identisch mit dem aus **13** erhaltenen Keton.

Senecio angulatus DC: 100 g Wurzeln bzw. 500 g oberirdische Teile ergaben keine Furansesquiterpene.

Senecio tamoides DC: 50 g Wurzeln lieferten keine Furansesquiterpene.

Senecio paniculatus Berg.: 20 g Wurzeln bzw. 100 g oberirdische Teile ergaben keine Furansesquiterpene.

Senecio pinifolius Lam.: 50 g Wurzeln ergaben keine Furansesquiterpene, während 200 g oberirdische Teile 5 mg **30**⁵⁾ und **31**⁵⁾ lieferten.

Senecio purpureus L.: 50 g Wurzeln ergaben ca. 50 mg eines Gemisches von Diestern (**32**) (Ä/PÄ 1:3).

Diester gemisch 32: Farbloses, auch nach mehrfacher DC nicht trennbares Öl. – IR: C=CCO₂R 1725, 1652; CO 1715 cm⁻¹. – MS: M⁺ *m/e* = 416.255 (ber. für C₂₅H₃₆O₅ 416.256).

10 mg des Gemisches in 2 ml Methanol reduzierte man mit 20 mg NaBH₄. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch DC (Ä/PÄ 1:1) und erhielt 6 mg **33**, das man in 2 ml absol. Ä mit 10 mg LiAlH₄ reduzierte. Man zersetzte mit verd. Schwefelsäure, nahm in Ä auf und versetzte den Eindampfrückstand, in 1 ml Methanol gelöst, mit 20 mg NaJO₄ in 0.5 ml 2 N H₂SO₄. Nach 10 min versetzte man mit Wasser, nahm in Ä auf und erhielt ca. 2 mg **35**, farbloses Öl. – MS: M⁺ *m/e* – 252.172 (2%) (ber. für C₁₅H₂₄O₃ 252.1725).

Vertreter der Sektion Kleinia: 100 g Wurzeln bzw. 1 kg oberirdische Teile von *Senecio radicans* DC, 350 g Wurzeln bzw. 1 kg oberirdische Teile von *S. barbertonicus*, 500 g Wurzeln bzw. 10 kg oberirdische Teile von *S. phonolithicus* DC, 200 g Wurzeln bzw. 2 kg oberirdische Teile von *S. ficoides* Harv. und 300 g Wurzeln bzw. 1 kg oberirdische Teile von *S. crassulaefolius* ergaben keine Furansesquiterpene.