

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, XLII¹⁾

Neue Sesquiterpene der Gattung *Othonna*

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 14. Juni 1974

Die Untersuchung von Vertretern aus fünf Sektionen der Gattung *Othonna* zeigt, daß hier relativ stark oxidierte Furanoeremophilane charakteristisch sind. Die Konstitutionen von 20 neuen Vertretern (1, 2, 6, 7, 9, 11, 12, 14, 16, 18, 28, 31, 34 und 37–43) werden durch ihre Spektren sowie durch chemische Reaktionen geklärt. Daneben werden einige Sesquiterpene (24, 35, 36) sowie eine Nor-Verbindung (22) isoliert und ihrer Struktur geklärt. Die engen chemotaxonomischen Beziehungen zu den Nachbargattungen werden diskutiert.

Naturally Occuring Terpene Derivatives, XLII¹⁾

New Sesquiterpenes of the Genus *Othonna*

The investigation of representatives from five sections of the genus *Othonna* shows that they are characterized by the presence of relatively strongly oxidized furanoeremophilanes. The constitution of 20 new members (1, 2, 6, 7, 9, 11, 12, 14, 16, 18, 28, 31, 34 and 37–43) has been established by means of their spectra as well as by chemical reactions. Besides these some sesquiterpenes (24, 35, and 36) as well as a nor-compound (22) have been isolated and their structures elucidated. The close chemotaxonomical relationships to the neighbouring genera are discussed.

Kürzlich haben wir über die Inhaltsstoffe der Gattungen *Euryops*²⁾ und *Senecio*¹⁾ der Tribus *Senecioneae* berichtet und gezeigt, daß hier Furanoeremophilan-Derivate weit verbreitet sind. Aus der zur gleichen Tribus gehörenden südafrikanischen Gattung *Othonna* hatten wir einen Vertreter untersucht³⁾ und festgestellt, daß auch hier Furan-sesquiterpene vorkommen. Um zu prüfen, ob diese Verbindungen auch für diese Gattung typisch sind, haben wir weitere Vertreter aus verschiedenen Sektionen untersucht.

Die Wurzeln von *Othonna amplexicaulis* Thunb. (Sekt. *Paniculatae*) enthalten mehrere derartige Verbindungen. Hauptinhaltsstoff ist eine Säure der Summenformel $C_{20}H_{26}O_5$. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß es sich um ein β -Methylfuran handelt. Außerdem erkennt man, daß ein Angelicaester vorliegt [qq $\tau = 3.95$ (1) ($J = 7 + 1$ Hz); dq 8.04 (3) ($J = 7 + 1$); dq 8.17 (3) ($J = 1 + 1$)]. Die relative Stellung der O-Funktionen ist ebenfalls aus dem NMR-Spektrum zu entnehmen. Ein Dublett bei

¹⁾ XLI. Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 107, 2912 (1974).

²⁾ F. Bohlmann, C. Zdero und M. Grenz, Chem. Ber. 107, 2730 (1974).

³⁾ F. Bohlmann und N. Rao, Tetrahedron Lett. 1973, 613.

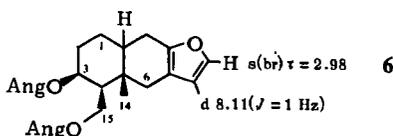
Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **1**, **3**, **4** und **5** (in CDCl_3 , τ -Werte)

	3-H	4-H	6-H	6'-H	12-H	13-H	14-H	15-H
1 ^{a)}	ddd 4.62	d 7.02	m 7.3		s(br) 2.96	d 8.09	s 8.95	s(br) -0.05
3 ^{a)}	ddd 4.66	d 7.02	d(br) 7.30	d(br) 7.72	s(br) 2.95	d 8.09	s 9.04	s 6.34 (OCH_3)
4 ^{a)}	ddd 4.68	d 7.04	d(br) 7.30	d(br) 7.72	s(br) 2.95	d 8.09	s 9.04	s 6.33 (OCH_3)
5 ^{b)}	ddd 5.63		d 7.32	d 7.76	s(br) 2.97	d 8.11	s 8.99	dd 5.86 dd 6.08

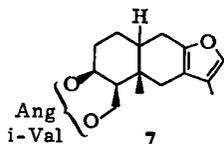
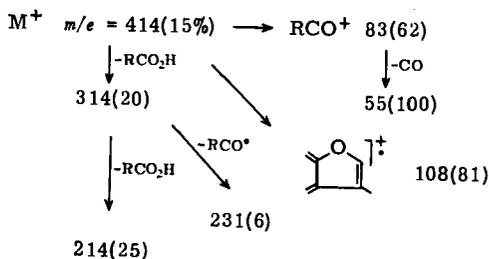
a) $J_{3,4} = 5.5$ Hz; $J_{2a,3} = 11$; $J_{2e,3} = 5.5$; $J_{12,13} = 1$.

b) $J_{6,6'} = 15.5$ Hz; $J_{3,4} = 5.5$; $J_{2e,3} = 5.5$; $J_{2a,3} = 11$; $J_{4,15} = 9$; $J_{4,15'} = 3.3$; $J_{15,15'} = 10$; $J_{12,13} = 1$.

Etwas weniger polar als **1** sind weitere Furan-Verbindungen. Die erste Verbindung besitzt die Summenformel $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_5$. Das NMR-Spektrum läßt vermuten, daß es sich um einen Diangelicaester handelt, wobei die O-Funktionen offensichtlich wiederum wie bei **1** an C-3 und C-4 stehen, obwohl die entsprechenden Signale durch Überlagerung relativ unklar sind. Entsprechend erhält man mit Alanat das Diol **5**. Somit kommt dem Diester die Struktur **6** zu:



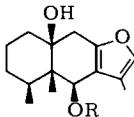
3-H	m	$\tau = 4.64$
15-H	m	5.63
6-H	d	7.21 ($J = 17$ Hz)
6'-H	d	7.70
14-H	s	8.95



Nicht völlig von **6** trennbar ist ein weiterer Diester, der sich nur dadurch von **6** unterscheidet, daß eine Estergruppe ein Isovaleriansäureester ist (**7**). Die relative Stellung konnte jedoch nicht festgelegt werden.

Etwas polarer als **6** und **7** ist ein Hydroxyester der Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Das Massenspektrum sowie vor allem das NMR-Spektrum unter Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Shift-Reagenz sind nur vereinbar mit **8**, das schon früher aus *Ligularia japonica*

Kit. isoliert wurde⁴⁾. Nicht völlig von **8** trennbar sind weitere Hydroxyester, bei denen es sich nach den spektroskopischen Daten um entsprechende Ester mit Isovaleriansäure, Seneciosäure und Angelicasäure handelt:



8: R = Mebut

9: R = i-Val (m τ = 7,81, n 8,35, d 9,07)

10: R = Sen

11: R = Ang (qq τ = 3,96, dq 7,97, dq 8,12)

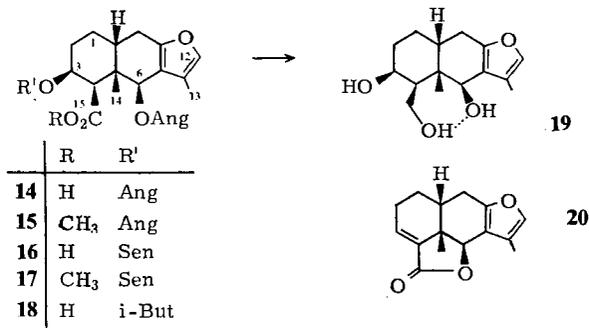
12: R = Tigl (qq τ = 3,23, s(br)8,07)

13: R = H

Der Senecioester **10** ist bereits aus *Farfugium japonicum* Kit. isoliert worden⁵⁾.

Im Anschluß an **1** eluiert man zwei weitere Furanesquiterpene. Bei den weniger polaren handelt es sich wieder um eine Säure, die die Summenformel $C_{25}H_{32}O_7$ besitzt und mit Diazomethan den entsprechenden Ester ergibt. Wie das ¹H-NMR-Spektrum erkennen läßt, handelt es sich offensichtlich um ein Diangelicat. Somit wären alle 7 O-Funktionen zugeordnet. Lediglich deren Stellung ist noch offen. Ein verbreitertes Singulett bei τ = 3,67 (1) deutet darauf hin, daß eine Esterfunktion an C-6 stehen muß, während für die zweite Esterfunktion nur C-3 in Betracht kommt, da das entsprechende H-Signal als ddd bei τ = 4,50 (1) (J = 11, 5,5 und 5,5 Hz) erscheint. Die Lage ist nur mit der räumlichen Nähe zur Carboxylgruppe zu erklären, während die Kopplungen mit der „nicht-Steroid“-Konformation wie bei **1** vereinbar sind.

Nach Verseifung des Diesters erhält man beim Erwärmen in Benzol ein ungesättigtes Lacton, dessen NMR-Spektrum nur vereinbar ist mit der Struktur **20**. Entsprechend erhält man durch Alanat-Reduktion des Methylesters das Triol **19**, das identisch ist mit dem schon früher aus einem anderen Furanesquiterpen erhaltenen³⁾. Das Triol **19** liegt jedoch offenbar in der „Steroid“-Konformation vor, da die Kopplungen für 3-H erkennen lassen, daß die O-Funktionen jetzt axial stehen. Wahrscheinlich besitzt **19** eine H-Brücke zwischen der 15- und der 6-Hydroxylgruppe und nicht wie bei **5** zwischen der 15- und der 3-OH-Gruppe. Dem Naturstoff muß somit die Struktur **14** zukommen [$3\beta,6\beta$ -Bis(angeloyloxy)furanoeremophilan-15-säure]:



⁴⁾ M. Tada, Y. Moriyama, Y. Tanahashi und T. Takahashi, Tetrahedron Lett. 1971, 4007.

⁵⁾ H. Nagano, Y. Tanahashi, Y. Moriyama und T. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Japan 46, 2840 (1973).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **14**, **15**, **19** und **20** (τ -Werte, in CDCl_3)

	14	15	19^{a)}	20
3-H	ddd 4.50 ^{a)}	ddd 4.54 ^{a)}	ddd 5.71 ^{c)}	t 3.20 ^{f)}
6-H	s(br) 3.67	s(br) 3.70	t 5.41 ^{d)}	t 4.76 ^{b)}
12-H	s(br) 2.96	s(br) 2.98	s(br) 2.96	q 2.98 ^{b)}
13-H	d 8.15 ^{b)}	d 8.15 ^{b)}	d 7.94 ^{b)}	d 7.93 ^{b)}
14-H	s 8.91	s 9.02	s 8.52	s 8.57
15-H	s(br) -0.10	s 6.36 (OCH_3)	d 6.05 ^{e)}	—

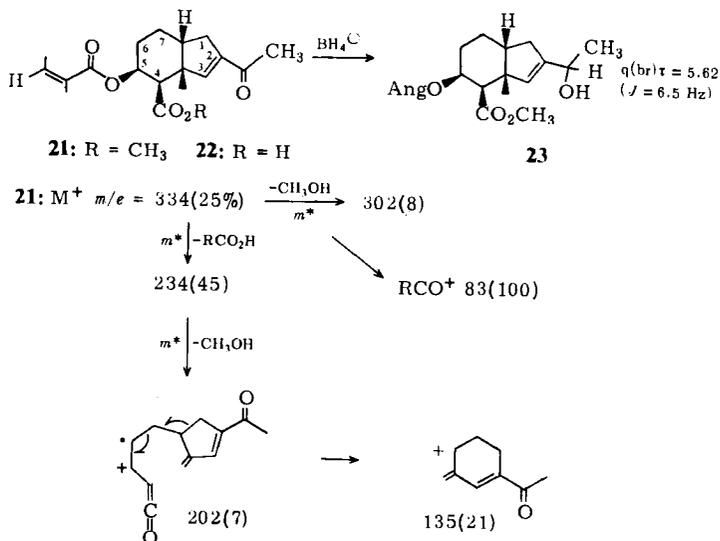
^{a)} $J = 11, 5.5 + 5$ Hz. — ^{b)} $J = 1$. — ^{c)} $J = 2.5, 2 + 2$. — ^{d)} $J = 1$. — ^{e)} $J = 9$. — ^{f)} $J = 3.5$. —
^{g)} In $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Schließlich isoliert man noch das bereits bekannte $6\beta,10\beta$ -Dihydroxyfuraneremophilan (**13**)^{4,5)}. Da es die gleiche Drehung wie das aus *Farfugium japonicum* Kit. isolierte Diol besitzt, dessen absolute Konfiguration geklärt ist⁵⁾, dürften die für **8–12** angegebenen Konfigurationen den absoluten entsprechen, was auch bei den übrigen Verbindungen anzunehmen ist.

Die oberirdischen Teile enthalten ebenfalls ein Gemisch von Monoestern des Diols **13**. Neben **10** und **11** liegt auch noch der Tiglinsäureester **12** vor. Außerdem isoliert man als Hauptinhaltsstoff die Säure **14** sowie das Diol **13**.

Othonna quinquedentata Thunb., die zur gleichen Sektion gehört, enthält relativ ähnliche, ebenfalls an C-15 oxidierte Furaneremophilane³⁾.

Die Wurzeln von *Othonna quercifolia* DC (Sekt. *Carnosae*) enthalten wiederum **14** sowie schwer abtrennbar einen Diester, bei dem der eine Angelicaesterrest durch Seneciosäure ersetzt ist. Erst nach Veresterung mit Diazomethan lassen sich die beiden Verbindungen trennen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen vermuten, daß es sich



bei dem zweiten Diester um **16** handelt, da das Signal für 3-H gegenüber dem von **14** deutlich zu etwas tieferem Feld verschoben ist, während das für 6-H an der gleichen Stelle liegt.

Bei der Trennung der nach Veresterung erhaltenen Triester **15** und **17** erhält man in kleiner Menge ein ungesättigtes Keton der Summenformel $C_{19}H_{26}O_5$. Das NMR-Spektrum läßt sofort erkennen, daß neben der Methylesterfunktion ein Angelica-esterrest sowie ein Methylketon vorliegt. Daraus folgt, daß der Grundkörper nur 13 C-Atome besitzt und somit ein partiell abgebautes Sesquiterpen vorliegen dürfte. Das 1H -NMR-Spektrum und auch das Massenspektrum zeigt, daß die Situation am Ring A völlig der von **15** entsprechen muß. Eine genaue Analyse des NMR-Spektrums und Entkopplungen durch Doppelresonanzmessungen sind zusammen mit den Massenspektren und den Daten des durch Boranat-Reduktion erhaltenen Carbinols nur vereinbar mit der Formel **21**, so daß dem Naturstoff die Struktur **22** zukommen muß.

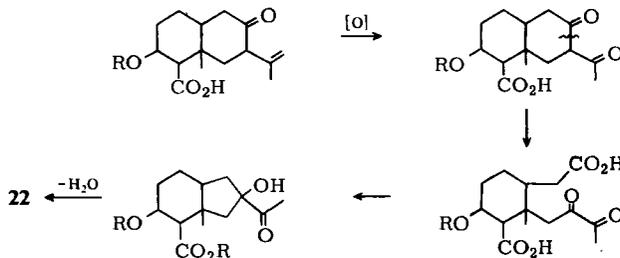
Tab. 3. 1H -NMR-Signale von **21** und **23** (in $CDCl_3$, TMS als innerer Standard, τ -Werte)

	5-H	4-H	3-H	1-H	COCH ₃	3a-CH ₃
21	ddd 4.75 ^{a)}	d 7.13 ^{b)}	t 3.25 ^{d)}	ddd 7.34 ^{e)}	s 7.69	s 8.78
23	ddd 4.82 ^{a)}	d 7.11 ^{b)}	s(br) 4.39	dd(br) 7.51 ^{f)}	d 8.71 ^{g)}	s 8.88
in C_6D_6	ddd 4.66 ^{a)}	dd 7.07 ^{c)}	s(br) 4.47	dd(br) 7.67 ^{f)}	d 8.84 ^{g)}	s 8.80

^{a)} $J = 9, 4 + 4$ Hz. - ^{b)} $J = 4$. - ^{c)} $J = 4 + 1.3$. - ^{d)} $J = 1.2$. - ^{e)} $J = 17, 8 + 1.2$. - ^{f)} $J = 15 + 6$. ^{g)} $J = 6.5$.

Das Doppeldublett für 4-H in C_6D_6 ($J = 4 + 1.3$) kann nur durch eine „longe-range“-Kopplung mit dem äquatorialen 6-H zustandekommen. Daraus folgt, daß **21** in der gleichen Konformation wie **3** und **15** vorliegt.

Bisnorsesquiterpene vom Typ **22** sind u. W. noch nicht isoliert worden. **22** wird zweifellos durch Abbau aus einer Vorstufe von **1** gebildet, wobei jedoch die Einzelschritte offen sind. Vielleicht wäre folgendes Schema denkbar:



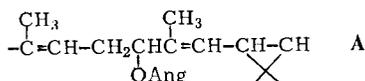
Die oberirdischen Teile enthalten Germacren D⁶⁾, **14** und **16**.

Die oberirdischen Teile von *Othonna dentata* L. (Sekt. *Carnosae*) enthalten als Hauptinhaltsstoff wiederum **14**. Daneben isoliert man jedoch einen Ester mit der Summenformel $C_{20}H_{30}O_2$. Offensichtlich handelt es sich um einen Sesquiterpenalkohol, der mit Angelicasäure verestert ist [qq $\tau = 4.04$ (1) ($J = 7 + 1$ Hz), dq 8.01 (3) ($J = 7 + 1$), dq 8.10 (3) ($J = 1 + 1$)]. Das NMR-Spektrum in CCl_4 ist im ole-

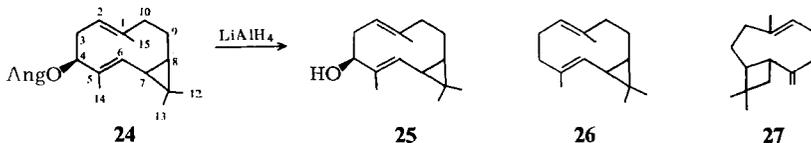
⁶⁾ K. Yoshihara, Y. Ohta, T. Sakai und Y. Hirose, Tetrahedron Lett. 1969, 2263.

finischen Bereich komplex. Erst in Deuteriobenzol tritt eine klare Aufspaltung ein. Man beobachtet neben dem $qq \tau = 4.13$ für das Angelicaester-Proton zwei verbreiterte Doppeldubletts bei 4.75 und 5.22 sowie ein $d(br)$ 5.48. Durch Doppelresonanz-Experimente läßt sich zeigen, daß das $d(br)$ 5.48 bei Einstrahlung auf ein Multiplett bei 8.70 ein verbreitertes Singulett ergibt, während die Signale bei 4.75 und 5.22 durch Sättigen eines Multipletts bei 7.65 breite Singulett liefern.

Ferner erkennt man, daß zwei olefinische Methylgruppen vorhanden sind [$d \tau = 8.30$ ($J = 1$ Hz) und d 8.52 ($J = 1$)], die mit den H-Atomen, die den Signalen bei 5.22 und 5.48 entsprechen, koppeln. Hier handelt es sich also eindeutig um olefinische Signale, während das dd 4.75 dem H entsprechen muß, das an dem C-Atom steht, das den Esterrest trägt. Die Tatsache, daß das Signal bei 5.48 durch Einstrahlung bei 8.7 entkoppelt wird, ist nur vereinbar mit der Annahme eines Cyclopropylprotons neben dem olefinischen H, während die gleichzeitige Entkopplung der Signale bei 4.75 und 5.22 bei Sättigung des Multipletts bei 7.65 die relative Stellung des Esterrestes zu einem olefinischen Proton erkennen läßt. Somit muß die Partialstruktur A vorliegen.



Die hohe Lage der olefinischen Signale erfordert weiterhin einen gegenseitigen Abschirmungseffekt, was mit der Annahme eines *trans,trans*-Cyclodecadiens vereinbar ist. Alle Daten und das Ergebnis der Alanat-Reduktion sind nur vereinbar mit den Strukturen **24** und **25**. Es handelt sich also bei dem Naturstoff um 4 β -(Angeloyloxy)bicyclogermacren.



Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **24** und **25** (in C_6D_6 , TMS als innerer Standard, τ -Werte)

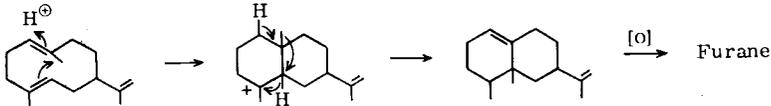
	24	$+\text{Eu}(\text{fod})_3$ Δ	25
2-H	$dd(\text{br})$ 5.22 ^{a)}	+ 0.07	$t(\text{br})$ 5.23 ^{f)}
3-H	m 7.65	1.03	m 7.70
4-H	$dd(\text{br})$ 4.75 ^{b)}	1.96	$t(\text{br})$ 6.08 ^{g)}
6-H	$d(\text{br})$ 5.48 ^{c)}	0.32	$d(\text{br})$ 5.64 ^{c)}
7-H	m 8.70		m 8.7
8-H	m 8.85		m 8.9
9-H	m 8.30		m 8.3
10-H	m 7.65		m 7.7
12-H	s 8.93	+ 0.03	s 8.96
13-H	s 8.90	+ 0.14	s 8.99
14-H	d 8.30 ^{d)}	0.54	d 8.31 ^{d)}
15-H	d 8.52 ^{e)}	0.14	d 8.54 ^{e)}

^{a)} $J = 10 + 5$ Hz. — ^{b)} $J = 10.5 + 6$. — ^{c)} $J = 11$. — ^{d)} $J = 1.3$. — ^{e)} $J = 1.6$. — ^{f)} $J = 8.0$. — ^{g)} $J = 7.2$.

Die unpolaren Anteile enthalten ein Gemisch mehrerer Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe. Nach gaschromatographischer Trennung ließen sich Bicyclogermacren (**26**)⁷⁾ und Caryophyllen (**27**) nachweisen:

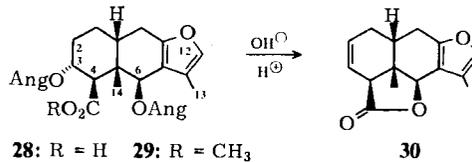
26 haben wir auch aus *Othonna amplexicaulis* Thunb. sowie aus *Senecio glastifolius* L. f. isoliert.

Das Vorkommen von **24** und **26** neben Furanoeremophilanen ist biogenetisch interessant, da damit erneut wahrscheinlich gemacht wird, daß diese Furansesquiterpene über Germacren-Derivate etwa nach folgendem Schema gebildet werden (s. auch **36**):



Die Wurzeln von *Othonna arborescens* L. (Sekt. *Carnosae*) enthalten Caryophyllen sowie **24** und **14**, während die oberirdischen Teile neben Caryophyllen, **24** und **14** auch Germacren D und **35** (s. u.) enthalten.

Neben **14** isoliert man eine nicht abtrennbare weitere Säure, die ein Isomeres von **14** ist. Im NMR-Spektrum der Säure und dem des entsprechenden Methylesters erkennt man, daß das Signal für 6-H etwas tiefer liegt. Wenn man das Gemisch verseift und die erhaltenen Dioxysäuren in Benzol erhitzt, so erhält man neben dem Lacton **20** ein Isomeres, dessen ¹H-NMR-Spektrum besonders nach Zusatz von Eu(fod)₃ nur mit der Struktur **30** vereinbar ist. Wir nehmen daher an, daß das 3-Epimere von **14** in dieser Pflanze vorliegt (**28**):



Zweifellos liegt **28** in der „Steroid“-Konformation vor, da sonst die O-Funktionen an C-3 und C-6 beide axial stehen würden. Die Wasserabspaltung zu **30** erfolgt als *trans*-Eliminierung in der zu erwartenden Richtung, so daß nicht **20**, sondern **30** entsteht. Dadurch bedingt kommt 6-H etwas stärker in den Deshielding-Bereich der Carboxylgruppe, so daß die tiefere Lage des Signals verständlich wird.

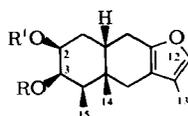
Tab. 5. ¹H-NMR-Daten von **29** und **30** (in CDCl₃, TMS als innerer Standard, τ-Werte)

	2-H	3-H	4-H	6-H	12-H	13-H	14-H
29		ddd 4.47 ^{a)}	d 7.01 ^{b)}	s(br) 3.57	s(br) 2.96	d 8.18 ^{d)}	s 9.01
30		m 3.91	d(br) 6.84 ^{c)}	s(br) 4.67	s(br) 2.91	d 7.93 ^{d)}	s 8.60
+Eu(fod) ₃	dt 3.77 ^{e)}	dd 3.53 ^{f)}	dd 6.34 ^{g)}	s(br) 4.67	s(br) 2.85	d 7.88 ^{d)}	s 8.48

a) $J = 10, 5 + 5$ Hz. — b) $J = 4$. — c) $J = 3.3$. — d) $J = 1$. — e) $J = 9 + 4$. — f) $J = 9 + 5$. — g) $J = 5 + 1$.

⁷⁾ K. Nishimura, N. Shinoda und Y. Hirose, Tetrahedron Lett. 1969, 3097.

Die Wurzeln von *Othonna barkerae* Compton (Sekt. *Fruticosae*) enthalten wiederum einen Diester der Summenformel $C_{22}H_{30}O_5$, bei dem es sich nach dem NMR-Spektrum um ein Dioxifyranoeremophilan handeln muß, das mit Essigsäure und Angelicasäure verestert ist. Die Stellung der O-Funktionen ist nicht direkt aus dem 1H -NMR-Spektrum zu entnehmen, da die entsprechenden Signale zu einem Multiplett bei $\tau = 4.62$ zusammenfallen. Nach Zusatz von $Eu(fod)_3$ tritt jedoch eine klare Auftrennung ein, und man beobachtet ein ddd sowie ein dd für die entsprechenden H-Atome, die an den C-Atomen stehen, die die O-Funktionen tragen. Die Kopplungen lassen erkennen, daß die Esterreste an C-2 und C-3 β -ständig angeordnet sein müssen, und daß eine „nicht-Steroid“-Konformation vorliegt, was sich auch durch die tiefe Lage des Signals für das Methyldoublett zeigt. Durch partielle Alanat-Reduktion läßt sich schließlich zeigen, daß die Acetoxygruppe in 2-Stellung steht, es handelt sich daher bei dem Naturstoff um **31**:



31: R = Ang, R' = Ac

32: R = Ang, R' = H

33: R = R' = H

34: R = R' = Ang

Tab. 6. 1H -NMR-Signale von **31**–**34** (in $CDCl_3$, TMS als innerer Standard, τ -Werte)

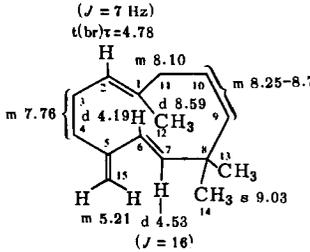
	2-H	3-H	12-H	13-H	14-H	15-H
31	m 4.62		s(br) 2.96	d 8.10 ^d	s 8.98	d 8.85 ^e
+ $Eu(fod)_3$	ddd 4.13 ^{a)}	dd 4.44 ^{b)}	s(br) 2.96	d 8.10 ^d	s 8.95	d 8.75 ^e
32	ddd 5.84 ^{a)}	dd 4.67 ^{c)}	s(br) 2.94	d 8.10 ^d	s 9.00	d 8.84 ^e
33	m 5.97		s(br) 2.95	d 8.11 ^d	s 9.00	d 8.89 ^e
34	m 4.60		s(br) 2.96	d 8.10 ^d	s 9.00	d 8.86 ^e

a) $J = 6.5, 3 + 3$ Hz. — b) $J = 5.5 + 3$. — c) $J = 5.5 + 3.5$. — d) $J \approx 1$. — e) $J \approx 6.5$.

Die oberirdischen Teile von *Othonna barkerae* enthalten ebenfalls **14** sowie **28** und **18**. Außerdem isoliert man einen Diester, dessen NMR-Spektrum dem von **31** sehr ähnelt. Es fehlt jedoch das Acetoxy- CH_3 -Singulett. Alle Daten sind nur vereinbar mit der Konstitution **34**.

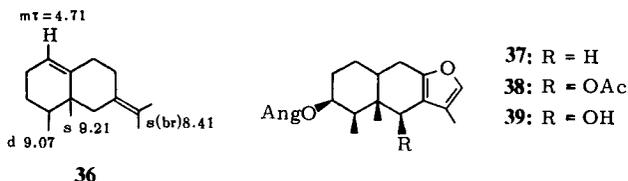
Die oberirdischen Teile von *Othonna coronopifolia* L. (Sekt. *Fruticosae*) enthalten als Hauptinhaltsstoff wiederum **14** und eine weitere Säure, die dem Diester **14** entspricht, jedoch ist ein Angelicaester durch Isobuttersäureester ersetzt. Da im NMR-Spektrum das verbreiterte Singulett für das 6-H unverändert ist, nehmen wir an, daß das 3-Isobutyryloxy-Derivat **18** vorliegt, da bei gesättigten Esterresten in 6-Stellung stets eine Signalverschiebung zu höherem Feld beobachtet wird¹⁻³⁾.

Die unpolaren Anteile enthalten einen Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff der Summenformel $C_{15}H_{24}$. Das 1H -NMR-Spektrum ist nur vereinbar mit der Struktur des noch nicht bekannten Humulen-Isomeren **35**. Die Zuordnungen haben wir durch Doppelresonanzmessungen überprüft. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum steht im Einklang mit dieser Struktur.

 <p style="text-align: center;">35</p>	$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td>C-1</td><td>s</td><td>136,0</td><td>C-8</td><td>s</td><td>35,8</td></tr> <tr> <td>C-2</td><td rowspan="2">}</td><td rowspan="2">d 126,4 + 125,3</td><td>C-9</td><td>t</td><td>42,2</td></tr> <tr> <td>C-7</td><td>C-11</td><td>t</td><td>45,9</td></tr> <tr> <td>C-3</td><td rowspan="2">}</td><td rowspan="2">t 31,6 + 30,5</td><td>C-12</td><td>q</td><td>16,9</td></tr> <tr> <td>C-10</td><td>C-13</td><td rowspan="2">}</td><td>q</td><td>26,8</td></tr> <tr> <td>C-4</td><td>t</td><td>21,4</td><td>C-14</td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>C-5</td><td>s</td><td>148,8</td><td>C-15</td><td>t</td><td>113,1</td></tr> <tr> <td>C-6</td><td>d</td><td>143,3</td><td></td><td></td><td></td></tr> </table>	C-1	s	136,0	C-8	s	35,8	C-2	}	d 126,4 + 125,3	C-9	t	42,2	C-7	C-11	t	45,9	C-3	}	t 31,6 + 30,5	C-12	q	16,9	C-10	C-13	}	q	26,8	C-4	t	21,4	C-14			C-5	s	148,8	C-15	t	113,1	C-6	d	143,3			
C-1	s	136,0	C-8	s	35,8																																									
C-2	}	d 126,4 + 125,3	C-9	t	42,2																																									
C-7			C-11	t	45,9																																									
C-3	}	t 31,6 + 30,5	C-12	q	16,9																																									
C-10			C-13	}	q	26,8																																								
C-4	t	21,4	C-14																																											
C-5	s	148,8	C-15	t	113,1																																									
C-6	d	143,3																																												

Die Wurzeln von *Othonna coronopifolia* L. enthalten wiederum **1** sowie eine zweite Säure mit der Summenformel $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_5$. Erst nach Veresterung des Gemisches lassen sich die beiden Verbindungen trennen. Bei dem stärker polaren Diester handelt es sich nach dem NMR-Spektrum um das α -Methylacrylat **4**. Die unpolaren Anteile lieferten nach mehrfacher Chromatographie an Silbernitrat-imprägniertem Kieselgel mehrere Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe. Neben Caryophyllen und dem Isohumulen **35** läßt sich Germacren D⁶⁾ und ein Kohlenwasserstoff isolieren, dem aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur **36** zukommen könnte.

Bei **36** handelt es sich um ein Isomeres des bekannten Eremophilens, das als direkte Vorstufe für die zahlreichen Furanoeremophilane angesehen werden kann (s. o.). Aus Substanzmangel konnte jedoch die Struktur nicht gesichert werden.



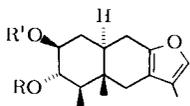
Die Wurzeln von *Othonna filicaulis* L. (Sekt. *Caulescentes*) enthalten drei Furanoeremophilane, deren Strukturen sich aus den NMR-Daten und Massenspektren ergeben. Es handelt sich um das 3β -(Angeloyloxy)furanoeremophilan (**37**), das 6β -Acetoxy- 3β -(angeloyloxy)furanoeremophilan (**38**) und das 3β -Angeloyloxy- 6β -hydroxyfuranoeremophilan (**39**).

Tab. 7. $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **37**–**39** (τ -Werte, TMS als innerer Standard, in CDCl_3)

	37	38	39
3-H	ddd 4.76 ($J = 9.5, 5 + 5$ Hz)	ddd 4.60 ($J = 9.5, 4.5 + 4.5$)	ddd 4.64 ($J = 10.5 + 5$)
6-H	dd 7.37 ($J = 16.5 + 1.3$)	s(br) 3.63	s(br) 4.95
9β -H	dd(br) 7.27 ($J = 17 + 6$)	dd(br) 7.16	dd(br) 7.15
9α -H		d(br) 7.71 ($J = 17$)	
12-H	q 2.96 ($J = 1$)	s(br) 2.99	s(br) 2.96
13-H	d 8.07 ($J = 1$)	d 8.12	d 7.93
14-H	s 8.96	s 8.97	s 9.02
15-H	d 9.00 ($J = 7$)	d 9.07	d 8.99

Die oberirdischen Teile ergaben keine Sesquiterpene.

Die Wurzeln von *Othonna bulbosa* L. (Sekt. *Caulescentes*) enthalten ein Gemisch von nur schwer trennbaren Diestern. Der am stärksten polare Diester kristallisiert und hat die Summenformel $C_{22}H_{30}O_5$. Das 1H -NMR-Spektrum läßt erkennen, daß ein Diol vorliegen muß, das mit Essigsäure und Seneciosäure verestert ist; jedoch geben die entsprechenden Protonen ein nicht interpretierbares Multiplett. Wechsel des Lösungsmittels sowie Zusatz von $Eu(fod)_3$ führen ebenfalls nicht zu einer klareren Situation. Durch partielle Verseifung erhält man neben einem Diol zwei offensichtlich isomere Monoester, deren 1H -NMR-Spektren jetzt klar interpretierbar sind. Durch Entkopplungsexperimente kann gezeigt werden, daß die beiden O-Funktionen benachbart sind, und daß als Stellung nur 2β und 3α in Betracht kommen. Die Tatsache, daß zwei Monoester erhalten werden, ist nur zu erklären, wenn bei der Verseifung gleichzeitig eine Umesterung erfolgt ist. Damit ist jedoch die relative Stellung der beiden Estergruppen weiterhin ungeklärt. Ein eindeutiges Ergebnis liefert jedoch die partielle Alanat-Reduktion. Man erhält bei sehr kurzer Reduktionszeit neben dem Diol nur einen Monoester der Struktur **44**. Demnach hat der Naturstoff die Konstitution **43**. Die *trans*-Verknüpfung der Ringe folgt aus dem NMR-Spektrum in Deuteriobenzol. Hier gibt 9β -H ein verbreitertes Doppeldublett mit $J = 17$ und 10 Hz bei $\tau = 7.24$, was nur mit einer axial-axial-Kopplung von 9β - 10α -H zu vereinbaren ist.



- 40:** R = R' = Ang
41: R = Sen, R' = Ang
42: R = Ac, R' = Ang
43: R = Ac, R' = Sen
44: R = H, R' = Sen
45: R = Sen, R' = H
46: R = R' = H
47: R = H, R' = Ang

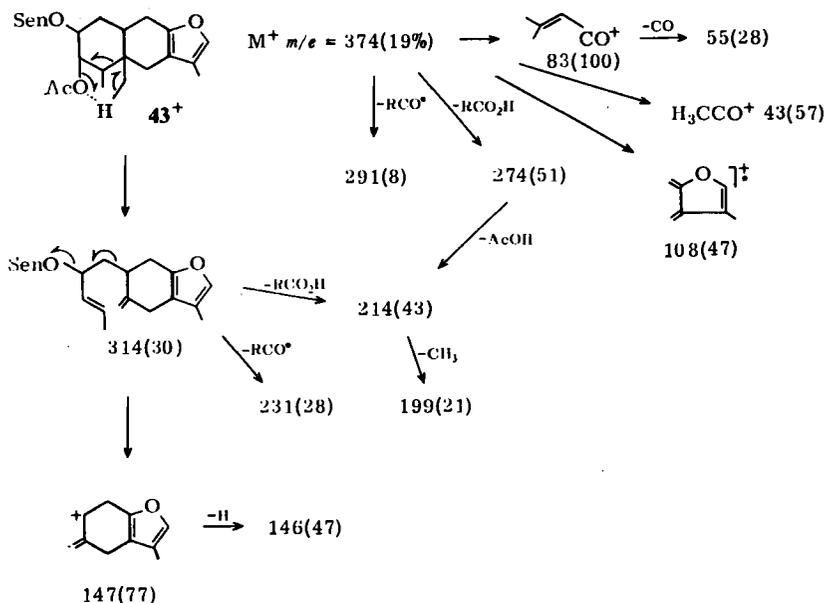
Bei den drei weiteren Diestern handelt es sich nach den NMR- und Massenspektren um ein Diangelicat (**40**), ein Angelicat-Acetat (**42**) und ein Angelicat-Senecionat (**41**). Die relative Stellung bei **41** und **42** läßt sich wie bei **43** durch partielle Reduktion klären; **41** gibt dabei neben dem Ausgangsmaterial und **46** wie **42** nur den Monoester **47**.

Tab. 8. 1H -NMR-Daten von **40**–**47** (τ -Werte, TMS als innerer Standard, in CCl_4)

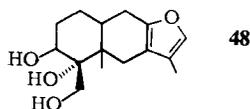
	2-H	3-H	12-H	13-H	14-H	15-H
40	m 4.80		s(br) 3.07	d 8.12 ^d	s 8.82	d 9.17 ^e
41	m 4.85		s(br) 3.08	d 8.11 ^d	s 8.83	d 9.18 ^e
42	m 4.92		s(br) 3.08	d 8.12 ^d	s 8.83	d 9.18 ^e
43	m 4.95		s(br) 3.08	d 8.12 ^d	s 8.84	d 9.18 ^e
44	ddd 5.08 ^{a)}	dd 6.56 ^{b)}	s(br) 3.09	d 8.12 ^d	s 8.95	d 9.05 ^e
45	ddd 6.19 ^{a)}	dd 5.23 ^{c)}	s(br) 3.09	d 8.12 ^d	s 8.87	d 9.16 ^e
46		m 6.35	s(br) 3.00	d 8.15 ^{d)}	s 9.01	d 9.11 ^{e)}
47	ddd 5.02 ^{a)}	dd 6.53 ^{b)}	s(br) 3.09	d 8.12 ^{b)}	s 8.94	d 9.04 ^{e)}

^{a)} $J_{1a,2a} = 9$ Hz; $J_{1c,2a} = 6.5$; $J_{2a,3a} = 9$. — ^{b)} $J_{3a,4a} = 10$; $J_{3a,2a} = 9$. — ^{c)} $J_{3a,4a} = 10.5$; $J_{3a,2a} = 8.5$. — ^{d)} $J_{12,13} \sim 1$. — ^{e)} $J_{4,15} = 6.5-7$.

Die Massenspektren von 40–43 sind erwartungsgemäß recht ähnlich. Das wahrscheinliche Fragmentierungsschema für 43 dürfte wie folgt sein, wobei jedoch die Reihenfolge einzelner Schritte vertauschbar sein kann:



Die Wurzeln von *Othonna multicaulis* Harv. (Sekt. *Suffruticosae*) enthalten ebenfalls ein Furanoeremophilan, dessen Struktur jedoch aus Substanzmangel nicht völlig geklärt werden konnte. Es handelt sich um einen Triester, bei dem Essigsäure, 2-Methylbuttersäure und Angelicasäure die Säurereste darstellen. Eine zweite Verbindung enthält an Stelle des Acetoxyrestes eine freie OH-Gruppe. Wahrscheinlich liegen Ester des Triols 48 vor, da so am besten zu erklären ist, daß das Signal für die 15-H ($m \tau = 4.65$) bei so tiefem Feld liegt:



Entsprechend erhält man mit Alanat ein Triol der Summenformel $C_{15}H_{22}O_4$.

Zusammenfassend läßt sich somit feststellen, daß für die Gattung *Othonna* relativ stark oxidierte Furanoeremophilane charakteristisch sind. Lediglich *Othonna cylindrica* DC macht eine Ausnahme, hier findet man keine Sesquiterpene, sondern komplexe Gemische von Diterpensäuren.

Besonders verbreitet und in relativ hoher Konzentration kommen Säuren vom Typ 14 vor, sie fehlen nur in den bisher untersuchten Vertretern der Sektionen *Suffruticosae* und *Caulescentes*. Die Unterschiede zwischen den Sektionen sind jedoch nicht charakteristisch genug, um eine klare chemotaxonomische Abgrenzung zu ermöglichen. Im ganzen ist jedoch die Gattung *Othonna* durch ihre Inhaltsstoffe recht gut zu charakterisieren. Eine enge Verwandtschaft aufgrund der Inhaltsstoffe

mit den Nachbargattungen der Tribus *Senecioneae* ist unverkennbar. Das gilt besonders für die südafrikanische Gattung *Euryops* sowie für die ebenfalls in Südafrika weit verbreitete Gattung *Senecio*. Aber auch die europäischen Gattungen zeigen eine enge Beziehung (vgl. Lit. in l. c.²⁾). Die Gattung *Othonna* unterscheidet sich jedoch von diesen Gattungen durch das Vorherrschen von Verbindungen mit oxidierter 15-CH₃-Gruppe, während Furanketone ganz fehlen.

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 und Herrn Prof. Dr. C. Garbers, University of Stellenbosch, für seine wertvolle Hilfe bei der Organisation der Pflanzenbeschaffung. Für die Aufnahme der MS-Spektren danken wir Herrn G. Bieshalski.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren in CCl₄ bzw. KBr wurden mit dem Beckman IR 9, die ¹H-NMR-Spektren in CDCl₃ bzw. CCl₄ mit dem Varian HA 100 bzw. XL 100 (TMS als innerer Standard, τ-Werte) und die Massenspektren mit dem Varian MAT 711 (Direkteinlaß 70 eV, mit Datenverarbeitung) aufgenommen. Das ¹³C-Spektrum in CDCl₃ wurde mit dem Varian CFT 20 aufgenommen. Die Drehwerte bestimmte man im Perkin-Elmer-Polarimeter in CHCl₃. Die Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe trennte man im Hewlett-Packard 5750-Gaschromatographen (SE 30 auf Chromosorb W; Säulentemp. 150°C, Helium als Trägergas, Glassäulen). Die Elementaranalysen, die im Hewlett-Packard C,H,N-Analyzer ausgeführt wurden, und die Gaschromatogramme verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. Für die Säulenchromatographie (SC) benutzte man SiO₂ (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO₂ PF 254. Als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (30–60°C)-Gemische (=Ä/PÄ).

Die Aufarbeitung und Isolierung der Inhaltsstoffe wurde nach folgendem allgemeinen Schema durchgeführt: Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Äther. Die Extrakte aus oberirdischen Teilen befreite man durch Digerieren mit Methanol von größeren Mengen gesättigter Kohlenwasserstoffe. Die erhaltenen Extrakte trennte man zunächst grob durch SC und vereinigte DC-analoge Fraktionen, die durch mehrfache DC bis zu NMR-einheitlichen Zonen aufgetrennt wurden.

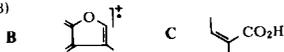
3β-(Angeloyloxy)furanooeremophilan-15-säure (1): Farbloses, amorphes Produkt. — IR: CO₂H 3600–2600, 1710; C=CCO₂R 1720, 1645 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e = 346.177 (17%) (ber. für C₂₀H₂₆O₅ 346.178); — RCO• 263 (5); — RCO₂H 246 (34); B⁸⁾ 108 (80); RCO⁺ 83 (100).

C₂₀H₂₆O₅ (346.4) Ber. C 69.34 H 7.56 Gef. C 69.28 H 7.90

100 mg 1 in 5 ml absol. THF erwärmte man 30 min mit 100 mg LiAlH₄ zum Sieden. Anschließend zersetzte man mit feuchtem Äther und verd. Schwefelsäure, nahm in Äther auf und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (Ä/PÄ 2:1). 90% 5, farbloses Öl. — IR: OH 3360; Furan 1577 cm⁻¹. — MS: M⁺ m/e = 250.157 (10%) (ber. für C₁₅H₂₂O₃ 250.157).

50 mg 1 in 5 ml Äther versetzte man mit CH₂N₂ in Äther. Nach 2 min wurde eingedampft und der erhaltene Ester 3 durch DC (Ä/PÄ 1:3) gereinigt, Ausb. 90% farbloses Öl. — IR: CO₂R 1745; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. — NMR (Esterrest): qq τ = 3.96 (1) (J = 7 + 1 Hz), dq 8.05 (3) (J = 7 + 1), dq 8.17 (3) (J = 1 + 1). — MS: M⁺ m/e = 360.193 (3%) (ber. für C₂₁H₂₈O₅ 360.194).

⁸⁾



Tab. 9. Isolierte Verbindungen der untersuchten *Othonna*-Arten
 (W = Wurzeln, Bl = oberirdische Teile)

Art	Menge	Inhaltsstoffe
<i>Othonna amplexicaulis</i> Thunb. (Sekt. <i>Paniculatae</i>)	1.1 kg W	100 mg 8—11 (Verh. 2:2:1:1) ^{a)} , 50 mg 6 und 7 (1:3) ^{a)} , 500 mg 1 ^{b)} , 50 mg 14 ^{c)} , 40 mg 13 ^{c)}
	4.2 kg Bl	0.9 g 10—12 (3:2:2) ^{a)} , 1.5 g 14, 200 mg 13
<i>O. quercifolia</i> DC (Sekt. <i>Carnosae</i>)	100 g W	170 mg 14, 16 und 22 (5:3:1) ^{c,d)}
	200 g Bl	100 mg Germacren D ^{e)} , 1.1 g 14 und 300 mg 16
<i>O. dentata</i> L. (Sekt. <i>Carnosae</i>)	500 g W	0.5 g 24 ^{e)} , 0.5 g 1, 1.8 g 14
	6 kg Bl	200 mg C ₁₅ H ₂₄ (50% 26 und 25% 27) ^{e,f)} , 200 mg 24 ^{a)} , 1 g 14
<i>O. arborescens</i> L. (Sekt. <i>Carnosae</i>)	300 g W	100 mg 27, 900 mg 24, 1.1 g 14 und 28 (4:1) ^{e)}
	1.5 kg Bl	100 mg Germacren D, 27 und 35 ^{e,f)} , 400 mg 24, 2 g 14
<i>O. coronopifolia</i> L. (Sekt. <i>Fructicosae</i>)	300 g W	0.5 g C ₁₅ H ₂₄ [35, Caryophyllen, Germacren D, 36 (5:1:5:2)] ^{e,h)} , 1.7 g 1 und 4 (7:1) ^{c,d)}
	500 g Bl	400 mg 35 ^{e)} , 1 g 14 und 18 (5:1) ^{c)} , 20 mg Caryophyllen
<i>O. barkerae</i> Compton (Sekt. <i>Fructicosae</i>)	100 g W	120 mg 31 ^{a)} , 500 mg 14
	200 g Bl	60 mg 34 ^{a)} , 1.4 g 14, 18 und 28 (4:1:1) ^{c)}
<i>O. filicaulis</i> L. (Sekt. <i>Caulscentes</i>)	100 g W	30 mg 37 ^{a)} , 30 mg 38 ^{a)} , 20 mg 39 ^{a)}
	50 g Bl	—
<i>O. bulbosa</i> L. (Sekt. <i>Caulscentes</i>)	50 g W	60 mg 40 ^{a)} , 20 mg 41 ^{a)} , 60 mg 42 ^{a)} , 35 mg 43 ^{a)}
	200 g Bl	—
<i>O. multicaulis</i> Harv. (Sekt. <i>Suffructicosae</i>)	50 g W	20 mg C ₂₇ H ₃₈ O ₇ ^{a)} , 20 mg C ₂₅ H ₃₆ O ₆ ^{b)}
<i>O. cylindrica</i> DC ⁹⁾ (Sekt. <i>Carnosae</i>)	1.5 kg W 10 kg Bl	Diterpensäuren

a) Ä/PÄ (1:3).

b) Ä/PÄ (1:1).

c) Ä/PÄ (2:1).

d) Trennbar durch DC nach Veresterung mit CH₂N₂ (Ä/PÄ 1:3).

e) PÄ.

f) Durch GC getrennt.

g) Ä/PÄ (1:10).

h) Getrennt durch SC an SiO₂/AgNO₃ (PÄ bis Ä/PÄ 1:20).

3β-(2-Methylacryloyloxy)furanoeremophilan-15-säure-methylester (4): Nach Veresterung eines Gemisches von 1 und 2 mit CH₂N₂ durch DC (Ä/PÄ 1:3) erhalten, farbloses Öl. — IR: CO₂R 1745; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. — NMR (Esterrest): tq τ = 4.04 (1) (*J* = 1 + 1 Hz), s(br) 8.11 (3). — MS: M⁺ *m/e* = 346.179 (3%) (ber. für C₂₀H₂₆O₅ 346.178); — RCO₂H 260 (20); 260 — CH₃OH 228 (25); 228 → C₁₁H₁₃O 161 (16) (s. S. 3929); 161 — 2H 159 (45); B⁸⁾ 108 (100).

3β,15-Bis(angelyloxy)furanoeremophilan (6): Farbloses Öl. — IR: C=CCO₂R 1720, 1645 cm⁻¹. — NMR (Esterreste): m τ = 3.98 (2), dq 8.02 (3) (*J* = 7 + 1 Hz), s(br) 8.12 (9). — MS: M⁺ *m/e* = 414.241 (3%) (ber. für C₂₅H₃₄O₅ 414.241).

30 mg 6 reduzierte man in 3 ml absol. Äther mit 30 mg LiAlH₄. Nach DC (Ä/PÄ 2:1) erhielt man in 70proz. Ausb. 5, identisch mit dem aus 1 erhaltenen Diol.

⁹⁾ Diese Untersuchung soll wiederholt werden, um sicherzustellen, daß wirklich diese Art vorlag.

3β(15)-Angeloyloxy-15(3β)-(isovaleryloxy)furanoeremophilan (7): Farbloses, nicht frei von **6** erhaltenes Öl. — IR: CO₂R 1735 cm⁻¹. — NMR (Esterreste): qq τ = 3.96 (1) (*J* = 7 + 1 Hz), dq 8.02 (3) (*J* = 7 + 1), s(br) 8.12 (3); s(br) 7.86 (2), d 9.07 (3) und 9.09 (3) (*J* = 7). — MS: M⁺ *m/e* = 416.255 (6%) (ber. für C₂₅H₃₆O₅ 416.256).

10β-Hydroxy-6β-(isovaleryloxy- bzw. -senecionyoxy)furanoeremophilan (9 und 10⁵): Nicht getrenntes farbloses Öl. — IR: CO₂R 1737; C=CCO₂R 1720, 1650; OH (brückengebunden) 3580 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 334.214 und 332.198 (ber. für C₂₀H₃₀O₄ 334.214 und für C₂₀H₂₈O₄ 332.199).

6β-Angeloyloxy-10β-hydroxyfuranoeremophilan (11): Farblose Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 112°C. — IR: OH (brückengebunden) 3575; C=CCO₂R 1713, 1645 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 332.198 (17%) (ber. für C₂₀H₂₈O₄ 332.199).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 365 \text{ nm}}{-114.4 \quad -119.7 \quad -137.6 \quad -250.4 \quad -435.3^{\circ}} \quad (c = 4.7)$$

C₂₀H₂₈O₄ (332.4) Ber. C 72.26 H 8.50 Gef. C 72.20 H 8.37

10β-Hydroxy-6β-(tiglinoyloxy)furanoeremophilan (12): Nicht frei von **11** erhaltene Kristalle aus Ä/PÄ, Schmp. 105°C. — IR: OH (brückengebunden) 3570; C=CCO₂R 1712, 1650 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 332.197 (15%) (ber. für C₂₀H₂₈O₄ 332.199).

3β,6β-Bis(angeloyloxy)furanoeremophilan-15-säure (14): Farbloses, zähes Öl. — IR: CO₂H 3600–2600, 1705; C=CCO₂R 1720, 1645 cm⁻¹. — NMR (Esterreste): qq τ = 4.00 (2) (*J* = 7 + 1 Hz); dq 8.06 (6) (*J* = 7 + 1), s(br) 8.19 (6). — MS: M⁺ *m/e* = 444.215 (1%) (ber. für C₂₅H₃₂O₇ 444.215).

C₂₅H₃₂O₇ (444.5) Ber. C 67.55 H 7.26 Gef. C 67.09 H 7.52

50 mg **14** in 3 ml Äther versetzte man mit überschüss. Diazomethan in Äther. Nach 2 min wurde eingedampft und durch DC (Ä/PÄ 1:3) gereinigt. Man erhielt 40 mg **15**, farbloses Öl. — IR: C=CCO₂R 1720, 1645; CO₂R 1740 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 458.231 (3%) (ber. für C₂₆H₃₄O₇ 458.230).

30 mg **15** in 3 ml absol. Äther reduzierte man mit 50 mg LiAlH₄. Man erhielt 15 mg **19**, farblose Kristalle aus Äther, Schmp. 148°C (der in l. c.³⁾ angegebene Schmp. ist zu korrigieren). Spektroskopische Daten identisch mit denen des früher erhaltenen Triols³⁾.

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-36.9 \quad -37.1 \quad -41.4 \quad -60.0^{\circ}} \quad (c = 1.48)$$

C₁₅H₂₂O₄ (266.3) Ber. C 67.64 H 8.33 Gef. C 67.24 H 8.52

100 mg **14** in 10 ml Methanol erwärmte man 1 h mit 0.5 g KOH in 2 ml Wasser zum Sieden. Den sauren Anteil erwärmte man in 5 ml Benzol 1 h auf 80°C, trennte den erhaltenen Neutralteil durch mehrfache DC (Ä/PÄ 1:1) und erhielt 30 mg **20**, farblose Kristalle aus Äther, Schmp. 123–124°C. — IR (KBr): γ-Lacton 1750; C=C 1647; Furan 1570 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 244.110 (100%) (ber. für C₁₅H₁₆O₃ 244.110).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 365 \text{ nm}}{-93.5 \quad -98.9 \quad -112 \quad -186 \quad -289^{\circ}} \quad (c = 1.84)$$

C₁₅H₁₆O₃ (244.3) Ber. C 73.74 H 6.60 Gef. C 73.39 H 6.87

6β-Angeloyloxy-3β-(senecionyoxy)furanoeremophilan-15-säure (16): Zähes farbloses, nicht frei von **14** erhaltenes Öl, nach Veresterung mit CH₂N₂ und DC (Ä/PÄ 1:3) erhielt man **17**, farbloses Öl. — IR: CO₂R 1740; C=CCO₂R 1717, 1648 cm⁻¹. — NMR (Esterreste): qq τ = 4.00 (1) (*J* = 7 + 1 Hz), m 8.05 (3), s(br) 8.17 (3); qq 4.26 (1) (*J* = 1 + 1), d 7.79 (3) (*J* = 1), d 8.02 (3) (*J* = 1). — MS: M⁺ *m/e* = 458.230 (0.5%) (ber. für C₂₆H₃₄O₇ 458.230).

β-Angeloyloxy-3*β*-(isobutyryloxy)furanoeremophilan-15-säure (**18**): Nicht von **14** getrenntes zähes Öl. — IR: CO₂H 3600–2600, 1705; CO₂R 1740; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. — NMR (Esterreste): qq τ = 3.98 (1) (*J* = 7 + 1 Hz), dq 8.04 (3) (*J* = 7 + 1), s(br) 8.15 (3); qq 7.34 (1) (*J* = 7 + 7), d 8.70 (3) und 8.74 (3) (*J* = 7). — MS: M⁺ *m/e* = 432.216 (0.7%) (ber. für C₂₄H₃₂O₇ 432.215).

2-Acetyl-5*β*-angeloyloxy-3*αβ*-methyl-3*a,4,5,6,7,7a*-hexahydroinden-4*β*-carbonsäure-methylester (**21**): Farbloses Öl, erhalten nach Veresterung mit CH₂N₂ und Abtrennung von **15**. — IR: CO₂R 1740; C=CCO₂R 1720, 1650; C=CCO 1670, 1612 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 334.177 (5%) (ber. für C₁₉H₂₆O₅ 334.178).

20 mg **21** in 2 ml Methanol reduzierte man mit 20 mg NaBH₄ und erhielt nach DC (Ä/PÄ 1:1) 15 mg **23**, farbloses Öl. — IR: OH 3620; CO₂R 1740; C=CCC₂R 1720, 1650 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 336.193 (0.6%) (ber. für C₁₉H₂₈O₅ 336.194); — H₂O 318 (0.6); — OCH₃ 305 (1.5); — RCO₂H 236 (20); 236 — H₂O 218 (40); RCO⁺ 83 (95); 83 — CO 55 (100).

4*β*-(Angeloyloxy)bicyclogermacren (**24**): Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.1 Torr. — IR: C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. — NMR (Esterrest): qq τ = 4.03 (1) (*J* = 7 + 1 Hz), dq 8.01 (3) (*J* = 7 + 1), dq 8.09 (3) (*J* = 1 + 1). — MS: M⁺ *m/e* = 302.225 (12%) (ber. für C₂₀H₃₀O₂ 302.225); — O=C=C(CH₃)CH=CH₂ 220 (8); — RCO⁺ 219 (8); — RCO₂H 202 (30); RCO⁺ 83 (100).

C₂₀H₃₀O₂ (302.4) Ber. C 79.44 H 10.00 Gef. C 79.47 H 9.97

30 mg **24** in 3 ml absol. Äther reduzierte man mit 20 mg LiAlH₄ und reinigte das Reduktionsprodukt durch Kristallisation aus Petroläther, farblose Kristalle, Schmp. 113.5°C (**25**). — IR: OH 3310; C=C 1650 cm⁻¹. — MS: M⁺ *m/e* = 220.182 (24%) (ber. für C₁₅H₂₄O 220.183).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+34.8} \quad \frac{578}{+35.6} \quad \frac{546}{+39.6} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+56.6^{\circ}} \quad (c = 0.77)$$

C₁₅H₂₄O (220.3) Ber. C 81.78 H 10.99 Gef. C 81.35 H 10.55

3*a,6β*-Bis(angeloyloxy)furanoeremophilan-15-säure (**28**): Zähes, farbloses, nicht von **14** getrenntes Öl. Nach Veresterung mit Diazomethan ließen sich die Methylester **15** und **29** weitgehend durch DC (Ä/PÄ 1:3) trennen. **29**: Farbloses Öl. — IR: C=CCO₂R 1720, 1650; CO₂R 1740 cm⁻¹. — NMR (Esterreste): qq τ = 4.00 (2) (*J* = 7 + 1 Hz), m 8.05(6), s(br) 8.17 (6). — MS: M⁺ *m/e* = 458.229 (0.7%) (ber. für C₂₆H₃₄O₇ 458.230).

250 mg des Gemisches von **14** und **28** in 10 ml Methanol erwärmte man 1 h mit 1 g KOH in 3 ml Wasser auf 70°C. Die sauren Anteile erwärmte man in 10 ml Benzol 1 h zum Sieden und erhielt nach DC (Ä/PÄ 2:1) der gebildeten Neutralteile 80 mg **20** sowie 15 mg **30**, farbloses Öl. — IR: γ-Lacton 1775; C=C 1652; Furan 1572 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* = 244.110 (100%) (ber. für C₁₅H₁₆O₃ 244.110); — CH₃ 229 (4); — CO 216 (10); — CO₂ 200 (9); 200 — CH₃ 185 (15).

2*β*-Acetoxy-3*β*-(angeloyloxy)furanoeremophilan (**31**): Farbloses Öl. — IR: C=CCO₂R 1725, 1650; OAc 1750, 1250 cm⁻¹. — NMR (Esterreste): qq τ = 3.91 (1) (*J* = 7 + 1 Hz), dq 7.99 (3) (*J* = 7 + 1), dq 8.11 (3) (*J* = 1 + 1); s 7.93 (3). — MS: M⁺ *m/e* = 374.209 (14%) (ber. für C₂₂H₃₀O₅ 374.209); — AcOH 314 (0.5); — RCO⁺ 291 (4); — RCO₂H 274 (1); 274 — AcOH 214 (3); B⁸) 108 (100); RCO⁺ 83 (75).

20 mg **31** in 5 ml absol. Äther reduzierte man 5 s mit 0.1 M LiAlH₄-Lösung in Äther. Nach DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 8 mg **32**, farbloses Öl. — IR: OH 3625, 3490; C=CCO₂R 1717, 1650 cm⁻¹. — NMR (Esterrest): qq τ = 3.86 (1) (*J* = 7 + 1 Hz), dq 7.95 (3) (*J* = 7 + 1), dq 8.00 (3) (*J* = 1 + 1). — MS: M⁺ *m/e* = 332.199 (ber. für C₂₀H₂₈O₄ 332.199).

20 mg **31** reduzierte man in absol. Äther mit einem Überschuß an LiAlH_4 und erhielt nach DC (\AA) 10 mg **33**, farbloses, zähes Öl. — IR: OH 3500 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ m/e = 250.157$ (12%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ 250.157); — H_2O 232 (1); B^{\oplus} 108 (100).

2\beta,3\beta-Bis(*angeloyloxy*)*furanoeremophilan* (**34**): Farbloses Öl. — IR: $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1647 cm^{-1} . — NMR (Esterreste): qq $\tau = 3.92$ (2) ($J = 7 + 1$ Hz), dq 8.00 (6) ($J = 7 + 1$), s(br) 8.11 (6). — MS: $\text{M}^+ m/e = 414.241$ (6%) (ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_5$ 414.241). — RCO_2H 314 (5); 314 — RCO^+ 231 (40); 314 — RCO_2H 214 (28); B^{\oplus} 108 (100); RCO^+ 83 (90).

Isohumulen (**35**): Farbloses Öl, Sdp. $90^\circ\text{C}/0.1$ Torr. — IR: $\text{C}=\text{C}$ 3085, 1650, 1605, 970, 890, 882 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ m/e = 204.188$ (26%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ 204.188).

Isoeremophilen (**36**): Farbloses Öl, Sdp. $85^\circ\text{C}/0.1$ Torr. — IR: 1650, 1385, 875 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ m/e = 204.188$ (29%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ 204.188).

3\beta-(*Angeloyloxy*)*furanoeremophilan* (**37**): Farbloses Öl. — IR: $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715, 1650 cm^{-1} . — NMR (Esterrest): qq $\tau = 3.96$ (1) ($J = 7 + 1$ Hz), dq 7.99 (3) ($J = 7 + 1$), dq 8.07 (3) ($J = 1 + 1$). — MS: $\text{M}^+ m/e = 316.205$ (16%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$ 316.204); — RCO^+ 233 (20); — RCO_2H 216 (30); $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}$ 147 (45); B^{\oplus} 108 (80); RCO^+ 83 (100).

6\beta-Acetoxy-*3\beta*-(*angeloyloxy*)*furanoeremophilan* (**38**): Farbloses Öl. — IR: $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650; OAc 1745, 1240 cm^{-1} . — NMR (Esterreste): qq $\tau = 4.00$ (1) ($J = 7 + 1$ Hz), dq 8.03 (3) ($J = 7 + 1$), dq 8.12 (3) ($J = 1 + 1$); s 7.89 (3). — MS: $\text{M}^+ m/e = 374.209$ (25%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$ 374.209); — AcOH 314 (9); 314 — $\text{O}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ 232 (15); 314 — RCO^+ 231 (16); 314 — RCO_2H 214 (12); 214 — CH_3 199 (27); RCO^+ 83 (100).

3\beta-*Angeloyloxy-6\beta*-hydroxy*furanoeremophilan* (**39**): Farbloses Öl. — IR: OH 3450; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1718, 1650 cm^{-1} . — NMR (Esterrest): qq $\tau = 3.95$ (1) ($J = 7 + 1$ Hz), dq 8.01 (3) ($J = 7 + 1$), dq 8.09 (3) ($J = 1 + 1$). — MS: $\text{M}^+ m/e = 332.199$ (16%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ 332.199); — H_2O 314 (5); — RCO_2H 232 (10); 314 — RCO_2H 214 (15); 214 — CH_3 199 (31); $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}$ 159 (100); $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}$ 147 (14); RCO^+ 83 (72).

2\beta,3\alpha-Bis(*angeloyloxy*)-*10\alpha*-*H-furanoeremophilan* (**40**): Farbloses Öl. — IR: $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1722, 1650 cm^{-1} . — NMR (Esterreste): m $\tau = 4.06$ (2); dq 8.06 (6) ($J = 7 + 1$ Hz), m 8.1–8.2 (6). — MS: $\text{M}^+ m/e = 414.240$ (7%) (ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_5$ 414.241); — RCO_2H 314 (35); 314 — RCO^+ 231 (27); 314 — RCO_2H 214 (20); 214 — CH_3 199 (9); $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}$ 147 (32); 108 (34); RCO^+ 83 (100).

2\beta-*Angeloyloxy-3\alpha*-senecionylxy-*10\alpha*-*H-furanoeremophilan* (**41**): Farbloses Öl. — IR: $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1722, 1650 cm^{-1} . — NMR (Esterreste): qq $\tau = 4.06$ (1) ($J = 7 + 1$ Hz), qq 4.45 (1) ($J = 1 + 1$), d 7.88 (3) ($J = 1$), m 8.0–8.2 (12). — MS: $\text{M}^+ m/e = 414.241$ (6%) (ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_5$ 414.241).

3\alpha-Acetoxy-*2\beta*-*angeloyloxy-10\alpha*-*H-furanoeremophilan* (**42**): Farbloses Öl. — IR: $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650; OAc 1745, 1245 cm^{-1} . — NMR (Esterreste): qq $\tau = 4.02$ (1) ($J = 7 + 1$ Hz), dq 8.04 (3) ($J = 7 + 1$), dq 8.18 (3) ($J = 1 + 1$); s 8.08 (3). — MS: $\text{M}^+ m/e = 374.210$ (16%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$ 374.209); — AcOH 314 (15); — RCO_2H 274 (29); 314 — RCO^+ 231 (18); 314 — RCO_2H 214 (17); 214 — CH_3 199 (6); 108 (40); RCO^+ 83 (100).

3\alpha-Acetoxy-*2\beta*-senecionylxy-*10\alpha*-*H-furanoeremophilan* (**43**): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 114.5°C . — IR: $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650; OAc 1740, 1240 cm^{-1} . — NMR (Esterreste): qq $\tau = 4.44$ (1) ($J = 1 + 1$ Hz), d 7.86 (3) ($J = 1$), d 8.11 (3) ($J = 1$); s 8.09 (3). — MS: $\text{M}^+ m/e = 374.209$ (19%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$ 374.209).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-15.3} \quad \frac{578}{-15.8} \quad \frac{546}{-18.0} \quad \frac{436\text{ nm}}{-30.5^\circ} \quad (c = 2.8)$$

Partielle Verseifung von 43: 20 mg **43** in 3 ml Methanol erwärmte man 2 min mit 100 mg KOH in 1.5 ml Wasser auf 60°C. Nach DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 3 mg **43**, 5 mg **44**, 5 mg **45** und 2 mg **46**.

Partielle Reduktion von 43: 15 mg **43** in 3 ml absol. Äther versetzte man mit 10 mg LiAlH₄ in 0.2 ml absol. Äther und hydrolysierte nach 5 s mit 2 N H₂SO₄. Nach DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 8 mg **44** und 2 mg **46**.

Partielle Reduktion von 41 und 42: Analog wie bei **43** erhielt man aus 15 mg **41** 5 mg **47** und 2 mg **46** sowie aus 20 mg **42** 6 mg **47** und 3 mg **46**.

Reduktion von 42: 20 mg **42** in 5 ml absol. Äther reduzierte man mit 50 mg LiAlH₄. Nach 15 min zersetzte man mit verd. Schwefelsäure und erhielt in 90proz. Ausb. **46**.

3 α -Hydroxy-2 β -senecionylxy-10 α -H-furanoeremophilan (44): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 122°C. — IR: OH 3620, 3490; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. — NMR (Esterrest): qq $\tau = 4.37$ (1) ($J = 1 + 1$ Hz), d 7.8 (3) und 8.11 (3) ($J = 1$). — MS: M⁺ $m/e = 332.199$ (30%) (ber. für C₂₀H₂₈O₄ 332.199); — H₂O 314 (1); — RCO₂H 232 (81); 232 — H₂O 214 (1 $\frac{1}{2}$); 214 — CH₃ 199 (11); B⁸) 108 (100); RCO⁺ 83 (65).

2 β -Hydroxy-3 α -senecionylxy-10 α -H-furanoeremophilan (45): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 88°C. — IR: OH 3630, 3500; C=CCO₂R 1710, 1650 cm⁻¹. — NMR (Esterrest): qq $\tau = 4.39$ (1) ($J = 1 + 1$ Hz), d 7.83 (3) und 8.11 (3) ($J = 1$). — MS: M⁺ $m/e = 332.198$ (24%) (ber. für C₂₀H₂₈O₄ 332.199).

2 β ,3 α -Dihydroxy-10 α -H-furanoeremophilan (46): Farblose Kristalle aus Äther, Schmp. 111.5°C. — IR (KBr): OH 3400; Furan 1567 cm⁻¹. — MS: M⁺ $m/e = 250.157$ (8%) (ber. für C₁₅H₂₂O₃ 250.157); — H₂O 232 (6); C₁₀H₁₁O (s. bei **43**) 147 (12); B⁸) 108 (100).

2 β -Angeloyloxy-3 α -hydroxy-10 α -H-furanoeremophilan (47): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 95°C. — IR: OH 3620, 3500; C=CCO₂R 1710, 1650 cm⁻¹. — NMR (Esterrest): qq $\tau = 4.00$ (1) ($J = 7 + 1$ Hz), dq 8.03 (3) ($J = 7 + 1$), dq 8.13 (3) ($J = 1 + 1$). — MS: M⁺ $m/e = 332.198$ (24%) (ber. für C₂₀H₂₈O₄ 332.199).

Daten der Furanoeremophilane aus Othonna multicaulis Harv.: Triester: Farbloses Öl. — IR: CO₂R 1745 (breit); C=C 1650 cm⁻¹. — NMR: β -Methylfuran s(br) $\tau = 3.03$ (1), d 8.13 (3) ($J = 1$ Hz); OAc s 7.97 (3); α -Methylbutyrat tq 7.70 (1) ($J = 7 + 7$), d 8.92 (3) ($J = 7$), t 9.13 (3) ($J = 7$); Angelicat qq 4.03 (1) ($J = 7 + 1$), dq 8.05 (3) ($J = 7 + 1$), dq 8.10 (3) ($J = 1 + 1$); CH₂OR m 4.65 (2); CHOR m 3.84 (1), CH₃ s 8.92 (3); 9-H dd 7.14 (1) ($J = 17 + 6$). — MS: M⁺ $m/e = 474.260$ (10%) (ber. für C₂₇H₃₈O₇ 474.262); — H₂C=C=O 432 (9); — AcOH 414 (24); 414 — RCO₂H 312 (22); 312 — C⁸) 212 (45); RCO⁺ 85 (60), 83 (100), 43 (72).

Diester: Farbloses Öl. — IR: OH 3470; CO₂R 1740; C=CCO₂R 1725, 1650 cm⁻¹. — NMR: β -Methylfuran s(br) $\tau = 3.03$ (1), d 8.12 (3) ($J = 1$ Hz); α -Methylbutyrat tq 7.65 (1) ($J = 7 + 7$), d 8.86 (3) ($J = 7$), t 9.09 (3) ($J = 7$); Angelicat: qq 3.96 (1) ($J = 7 + 1$), dq 8.05 (3) ($J = 7 + 1$), dq 8.10 (3) ($J = 1 + 1$); CH₂OR m 4.68 (2); CHOR m 5.05; CH₃ s 8.95 (3); 9-H dd 7.11 (1) ($J = 17 + 5$). — MS: M⁺ $m/e = 432.151$ (6%) (ber. für C₂₅H₃₆O₆ 432.251).

20 mg des Triesters reduzierte man mit LiAlH₄ und erhielt nach DC (Ä) 8 mg eines Triols, farbloses Öl. — IR: 3500; Furan 1570 cm⁻¹. — MS: M⁺ $m/e = 266.152$ (1.5%) (ber. für C₁₅H₂₂O₄ 266.152).