

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, LVII<sup>1)</sup>

## Weitere Furanoeremophilane aus *Othonna*-Arten

Ferdinand Bohlmann\* und Albert Suwita

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

Eingegangen am 31. Juli 1975

---

Die Untersuchung weiterer *Othonna*-Arten ergibt 23 neue Furanoeremophilane (2–6, 10–14, 17–23, 30, 32–34, 36 und 37), deren Strukturen durch spektroskopische Daten sowie durch einige Reaktionen geklärt werden. Erneut bestätigt sich, daß die Gattung *Othonna* durch relativ stark oxidierte Furanoeremophilane charakterisiert ist, die offenbar stets eine *cis*-Ringverknüpfung besitzen.

Naturally Occurring Terpene Derivatives, LVII<sup>1)</sup>

Further Furanoeremophilanes from *Othonna* Species

The investigation of further *Othonna* species yields 23 new furanoeremophilanes (2–6, 10–14, 17–23, 30, 32–34, 36, and 37). Their structures have been elucidated by spectroscopic data and some reactions. Once again it has been established that the genus *Othonna* is characterized by relatively strong oxidated furanoeremophilanes, which obviously always have *cis*-fused rings.

---

Bei der Untersuchung mehrerer Vertreter der südafrikanischen Gattung *Othonna* (Fam. *Compositae*, Tribus *Senecioneae*) hatte sich gezeigt, daß hier Furanoeremophilane weit verbreitet sind<sup>2)</sup>. Da das für die Gattung *Senecio* nur bedingt gilt<sup>3)</sup>, war es wünschenswert, weitere Arten zu untersuchen.

Auch die Wurzeln von *Othonna intermedia* Compton (Sekt. *Scapigera*) enthalten mehrere derartige Furanderivate, bei denen es sich teilweise um  $\alpha$ -Furanketone handelt. Auch nach mehrfacher Dünnschichtchromatographie werden jedoch diese Ketone nicht aufgetrennt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und das Massenspektrum des Gemisches lassen erkennen, daß es aus verschiedenen Ketodiestern besteht, wobei als Säurekomponenten Senecio-, Tiglin- und Methacrylsäure vorliegen [s(br)  $\tau = 4.36$  bzw. 4.42; d 7.80 bzw. 7.86 ( $J = 1$  Hz); s(br) 8.08 bzw. 8.13 sowie m 3.1 und s(br) 8.13 und s(br) 3.98 und 4.52; s(br) 8.08 und 8.16]. Entsprechend ergibt das Massenspektrum die Summenformeln  $C_{23}H_{28}O_6$ ,  $C_{24}H_{30}O_6$  und  $C_{25}H_{32}O_6$ . Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum läßt jedoch nicht erkennen, an welchen C-Atomen die Esterreste stehen und welche Konfigurationen vorliegen.

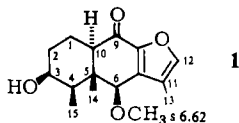
---

<sup>1)</sup> LVI. Mitteil.: F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 109, 819 (1976).

<sup>2a)</sup> F. Bohlmann und N. Rao, Tetrahedron Lett. 1973, 613. – <sup>2b)</sup> F. Bohlmann, Ch. Zdero und M. Grenz, Chem. Ber. 107, 3928 (1974).

<sup>3)</sup> F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 107, 2912 (1974).

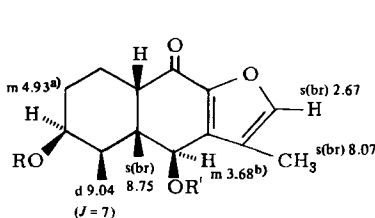
Wir haben daher das Gemisch in Methanol mit Kaliumhydroxid umgesetzt. Dabei erhält man eine kristallisierte Verbindung, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur mit der Struktur und Konfiguration **1** vereinbar ist:



	3-H	4-H	6-H	10-H	12-H	13-H	14-H	15-H
<b>1</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	ddd 6.07	dq 7.69	s 5.98	d(br) 7.12	q 2.63	d 7.88	s 9.10	d 8.92
+ 0.2 mol Eu(fod) <sub>3</sub> , bezogen auf <b>1</b>	m 3.31	dq 6.62	s 5.05	dd 5.28	s(br) 2.19	s(br) 7.52	s 7.52	d 7.65

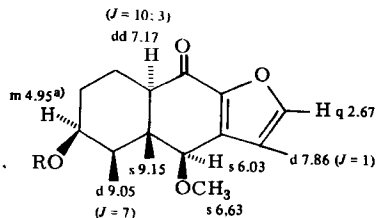
$J_{2,3} = 4 \text{ Hz}$ ;  $J_{2',3} = 2.5$ ;  $J_{3,4} = 3$ ;  $J_{4,15} = 7$ ;  $J_{1,10} = 11$ ;  $J_{1',10} = 3$ ;  $J_{12,13} = 1$ . Bei Sättigung des Signals von 3-H wird das für 4-H ein einfaches q und bei Einstrahlung auf das Signal von 15-H zum d.

Die Kopplungen von 10-H sowie die veränderten Signallagen für 14- und 15-H zeigen, daß bei der Verseifung eine Isomerisierung zum *trans*-Decalinderivat erfolgt ist.



- a) Halbwertsbreite  $\approx 13 \text{ Hz}$   
 b) Halbwertsbreite  $\approx 20 \text{ Hz}$

	R*)	R'
<b>2</b>	Meacr	Meacr
<b>3</b>	Sen	Sen
<b>4</b>	Meacr	Sen
<b>5</b>	Sen	Meacr
<b>6</b>	Meacr	Tigl
<b>7</b>	Ang	Ang



- a) Halbwertsbreite  $\approx 10 \text{ Hz}$

- 8**: R = Meacr  
 [s(br) 4, 02 und 4, 55 (1)  
 sowie s(br) 8, 20 (3)]  
**9**: R = Sen  
 [qq 4, 45 (1) ( $J = 1$ );  
 d 7, 83 und 8, 12 ( $J = 1$ )]

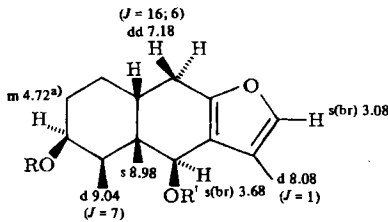
\* Hier und im folgenden bedeuten: Ang = Angeloyl [ $\text{cis-CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}$ ]; Meacr = Methacryloyl [ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}$ ]; Sen = Senecionyl [ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCO}$ ]; Tigl = Tiglinoyl [ $\text{trans-CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}$ ].

Diese Ergebnisse sind nur vereinbar mit den Strukturen **2**–**6** für die Naturstoffe. Überraschend ist die Tatsache, daß man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Estergemisches für das 6-H kein klares Singulett beobachtet. Bei  $80^\circ\text{C}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wird jedoch ein bei  $30^\circ\text{C}$  breites Multiplett bei  $\tau = 3.48$  in zwei Singulets bei 3.43 und 3.50 verwandelt, wobei gleichzeitig auch mehrere andere Signale schärfer werden. Offenbar liegt bei  $30^\circ\text{C}$  ein Konformerengemisch vor. Die Signale der Estergruppen sind jeweils etwas verschieden, da bei den in

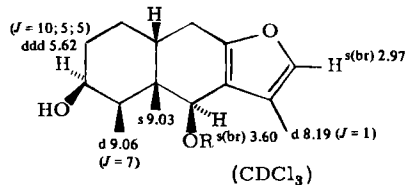
6-Stellung befindlichen Gruppen, bedingt durch die entschirmende Wirkung des Furanringes, die Signale bei etwas tieferen Feldern liegen als die der in 3-Position befindlichen. Bei der Methanolyse des Estergemisches erhält man neben **1** auch die zu *trans*-Decalinen isomerisierten Methoxyverbindungen **8** und **9**. Die Breite des Signals für 3-H bei **8** und **9** läßt vermuten, daß hier keine eindeutige Sesselkonformation vorliegt, da offenbar der 3 $\beta$ -Rest zu stark sterisch gehindert wird. Die Bildung von **8** und **9** erfordert, daß mindestens fünf Diester vorliegen müssen. Ob auch das 3 $\beta$ -Senecionyl-6 $\beta$ -tiglinoyloxy-Derivat vorhanden ist, kann nicht entschieden werden.

Einen analogen Diangelicaester haben wir schon früher aus *Othonna quinqueidentata* Thunb. isoliert <sup>2a)</sup>, jedoch konnte dieser Verbindung keine eindeutige Struktur zugeordnet werden. Eine erneute Überprüfung hat ergeben, daß der Diester **7** vorliegt. Durch Methanolyse erhält man die **8** entsprechende Methoxyverbindung.

Die unpolaren Anteile des Wurzelextraktes enthalten ein wiederum nicht trennbares Estergemisch, bei dem die Ketogruppe fehlt. Alle Daten sprechen für die Strukturen **10**–**14**, da die partielle Verseifung die Monoester **15** und **16** ergibt:



a) Halbwertsbreite  $\approx$  15 Hz



	R	R'
<b>10</b>	Meacr	Meacr
<b>11</b>	Sen	Sen
<b>12</b>	Meacr	Sen
<b>13</b>	Sen	Meacr
<b>14</b>	Meacr	Tigl

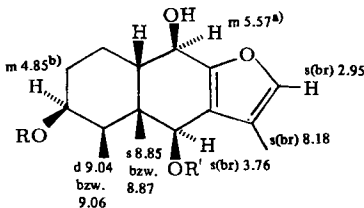
**15:** R = Sen

[qq 4.25 ( $J = 1, 5; 1, 5$ ); d 7.80 und 8.09 ( $J = 1, 5$ )]

**16:** R = Tigl

[qq 3.08 ( $J = 7; 1$ ); m 8.2]

Im Anschluß an **2**–**6** eluiert man ein weiteres Estergemisch, das mit Mangandioxid **2**–**6** liefert. Somit handelt es sich um die Alkohole **17**–**21**. Die Konfiguration an C-9 folgt aus der Lage des Signals für 14-H, das durch die entschirmende Wirkung der OH-Gruppe in **17**–**21** deutlich tiefer liegt als bei **10**–**14**, wobei offenbar die „nicht Steroid“-Konformation vorliegt (s. l. c. <sup>2b)</sup>):



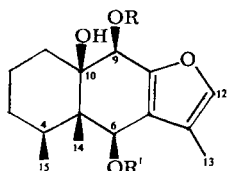
a) Halbwertsbreite  $\approx$  8 Hz

b) Halbwertsbreite  $\approx$  15 Hz

	R	R'
<b>17</b>	Meacr	Meacr
<b>18</b>	Sen	Sen
<b>19</b>	Meacr	Sen
<b>20</b>	Sen	Meacr
<b>21</b>	Meacr	Tigl

[s(br) 3.95 und 4.53; s(br) 8.07]  
[qq 4.32, d 7.80, d 8.08]  
[m 3.15, m 8.13]

Die Wurzeln von *Othonna heterophylla* L. f. (Sekt. *Caulescentes*) von zwei verschiedenen Standorten in Südafrika ergeben unterschiedliche Inhaltsstoffe. Die am Palmiet River gesammelte Probe enthält ein Gemisch von zwei Diestern, die wiederum nicht trennbar sind. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches zeigt, daß als Säuren Angelica- und 3-Methyl-2-*trans*-pentensäure verestert vorliegen, wobei die Esterreste in 6- bzw. 9-Position eines Furanoeremophilans stehen müssen. Eine zusätzliche OH-Gruppe muß an C-10 stehen, da das 9-H-Signal keine vicinale Kopplung erkennen läßt. Um die relative Stellung der beiden Estergruppen zu bestimmen, haben wir das Gemisch vorsichtig mit Alanat umgesetzt. Dabei erhält man neben einem Triol zwei Dihydroxyester, bei denen nur die weniger behinderten 9-Acyloxygruppen angegriffen worden sind, wie durch Mangandioxid-Oxidation zu den  $\alpha$ -Furanketonen gezeigt werden kann. Somit müssen den Naturstoffen die Strukturen **22** und **23** und entsprechend den Umwandlungsprodukten **24**–**28** zukommen:

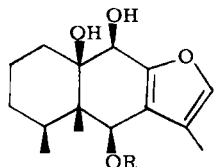


**22:** R = Ang [qq 3,86; dp 7,99; dq 8,09]

R' = [tq 4,34; s(br) 7,80; q 7,82; t 8,90]

**23:** R = [tq 4,26; s(br) 7,80; q 7,82; t 8,90]

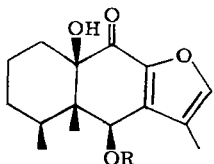
R' = Ang (NMR s. o.)



**24:** R = [tq 4,28; d 7,80; q 7,82; t 8,91]

**25:** R = Ang [qq 3,87; dq 7,98; dq 8,08]

**26:** R = H



**27:** R = [tq 4,31; d 7,76; q 7,78; t 8,88]

**28:** R = Ang [qq 3,84; dq 7,94; dq 8,05]

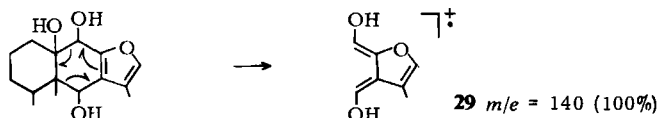
$^1\text{H-NMR}$ -Daten von **22**–**28** ( $\tau$ -Werte, TMS als innerer Standard)

	<b>22</b> ( $\text{CCl}_4$ )	<b>23</b>	<b>24</b> ( $\text{CDCl}_3$ )	<b>25</b>	<b>26</b> (DMSO)	<b>27</b> ( $\text{CCl}_4$ )	<b>28</b>
6-H	dd 3.58	dd 3.50	d 3.52	d 3.45	s(br) 5.28	s 3.33	s 3.26
9H	d 4.06	d 4.13	s(br) 5.16		s(br) 5.46		–
12-H	s(br) 2.96		s(br) 2.89		s(br) 2.88	q 2.63	
13-H	d 8.20		d 8.17		d 8.00	d 8.10	
14-H	s 8.90		s 8.92		s 9.10	s 9.07	
15-H	d 8.86		d 8.88		d 8.95	d 8.86	

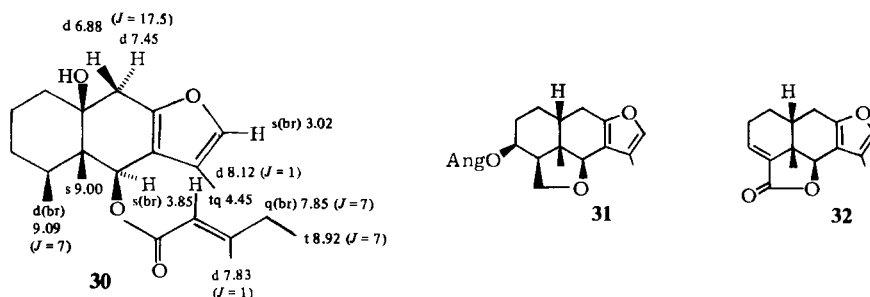
$J_{6,9} \approx 1.5$  Hz (**22**, **23**) bzw. 2 Hz (**24**, **25**);  $J_{6,12} \approx 1.5$ ;  $J_{12,13} = 1$ ;  $J_{4,15} = 7$ .

Für die  $\beta$ -Stellung der 10-OH-Gruppe spricht die Lage des Signals für 14-H, das in *trans*-Eremophilanen bei höheren Feldern liegt.

Die Massenspektren von **22**–**28** zeigen nur sehr schwache oder keine Molekül-Ionen, die Abspaltungen der funktionellen Gruppen beherrschen das Fragmentierungsverhalten völlig. Nur bei **26** beobachtet man als Basis-Peak das typische, durch Retrodienspaltung gebildete Fragment **29**, während das Molekül-Ion fehlt:

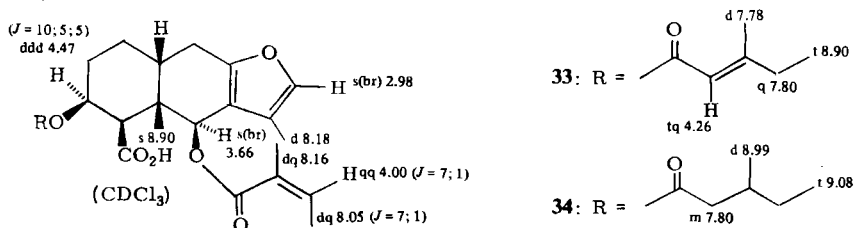


Die Wurzeln der am Fransch Hoek Pass gesammelten Pflanzen enthalten ebenfalls mehrere Furanoeremophilane. Die unpolare Substanz besitzt aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur **30**:

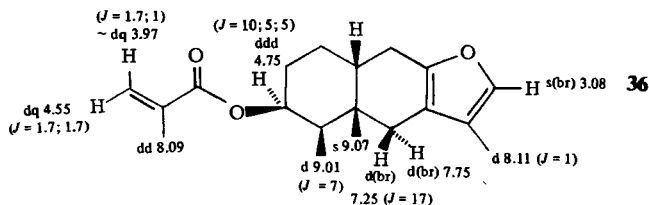
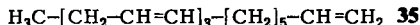


Etwas polarer als **30** ist der schon früher isolierte Ester **31**<sup>2a)</sup>. Das anschließend eluierte Lacton **32** haben wir bereits durch Umwandlung aus einem Naturstoff dargestellt<sup>2b)</sup>.

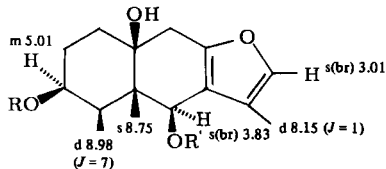
Die polaren Fraktionen liefern schließlich als Hauptinhaltsstoffe zwei Säuren, die sich nur durch die Art der zusätzlichen Estergruppen unterscheiden. Die Verseifung des Gemisches liefert nach Erwärmen in Benzol das Lacton **32**. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Säuren läßt erkennen, daß eine Dihydroxysäure vorliegt, die einmal mit Angelicasäure und zum anderen mit 3-Methyl-2-*trans*-pentensäure bzw. 3-Methylvaleriansäure verestert ist, wobei die Esterreste in  $\beta$ - und  $6\beta$ -Position angeordnet sein müssen. Im Massenspektrum beobachtet man praktisch nur die Abspaltung der C<sub>6</sub>-Säuren, was vermuten läßt, daß diese Gruppen in  $\beta$ -Stellung stehen, da hier die Abspaltung energetisch gegenüber der der  $6\beta$ -Acyloxygruppe begünstigt ist. Entsprechend beobachtet man im NMR-Spektrum des Estergemisches auch nur ein Signal für das 6-H, das bei unterschiedlichen Esterresten sonst stets verschieden liegt. Demnach besitzen die Naturstoffe die Strukturen **33** und **34**:



Die Wurzeln von *Othonna macrophylla* DC. (Sekt. *Caulescentes*) enthalten Aplotaxin (35)<sup>4)</sup> sowie einen Monoester, dem aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur 36 zukommen muß.



Außerdem isoliert man ein Diestergemisch, das nach mehrfacher Dünnschichtchromatographie trennbar ist. Man erhält so die Ester 10 und 14. Schließlich erhält man noch ein weiteres Diestergemisch mit einer zusätzlichen OH-Gruppe, die nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in 10-Stellung stehen muß, da die Signale für die 9-H zu tieferen Feldern verschoben sind und keine vicinale Kopplung aufweisen. Bei den Estern handelt es sich um Methacrylsäure- und Tiglinsäureester [s(br) 3.95; dq 4.51; s(br) 8.07 sowie m 3.28; s(br) 8.17]. Während eine Estergruppe in 6 $\beta$ -Position stehen muß [6-H s(br) 3.83], ist die Stellung der zweiten nicht ganz gesichert. Ein Multipllett bei 5.01 (Halbwertsbreite  $\approx$  10 Hz) läßt vermuten, daß sie in 3 $\beta$ -Stellung steht, obwohl diese Lage bei etwas höheren Feldern als üblich wäre. Aus Substanzmangel ist eine eindeutige Klärung nicht möglich. Wahrscheinlich liegt folgendes Gemisch vor:



R = R' = Meacr [s(br) 3.95, dq 4.51, s(br) 8.07]

R und R' = Meacr und Tigl [qq 3.27, s (br) 8.17]

**37**

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß für die Gattung *Othonna*, wie bereits früher beobachtet<sup>2)</sup>, relativ stark oxidierte *cis*-Furanoeremophilane charakteristisch sind. Dagegen scheint eine eindeutige Differenzierung in die Sektionen nach chemischen Merkmalen problematisch zu sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>4)</sup> M. Romanuk, V. Herout und F. Sorm, Chem. Listy **52**, 1965 (1958).

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: in  $\text{CCl}_4$ , Beckman IR 9;  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: wenn nicht anders angegeben, in  $\text{CCl}_4$ , Varian HA 100 bzw. XL 100 (TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte); Massenspektren: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß, 70 eV); optische Rotation: in  $\text{CHCl}_3$ , Perkin-Elmer-Polarimeter. – Säulenchromatographie (SC):  $\text{SiO}_2$  (Akt.-St. II); Dünnschichtchromatographie (DC):  $\text{SiO}_2$  GF 254; Laufmittel: Äther/Petroläther (Sdp.  $30 - 60^\circ\text{C}$ )-Gemische (= Ä/PÄ). Die lufttrockenen Wurzeln<sup>5)</sup> extrahierte man nach dem Zerkleinern bei  $20^\circ\text{C}$  mit Ä/PÄ 1 : 2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC. Die DC analogen Fraktionen wurden zusammengefaßt und durch wiederholte DC weiter aufgetrennt. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch DC-Vergleich sowie durch ihre  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren. Die isolierten Substanzen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben.

*Othonna intermedia* Compton: 50 g Wurzeln ergaben ca. 1 g **10–14** (Ä/PÄ 1 : 10), 1,2 g **2–6** (Ä/PÄ 1 : 3) und 500 mg **17–21** (Ä/PÄ 1 : 1).

*O. heterophylla* L. f.: a) Vom Palmiet River, Caledon Div.: 20 g Wurzeln lieferten ca. 1 g **22** und **23** (Ä/PÄ 1 : 1) (Verh. ca. 5 : 1). b) Vom Fransch Hoek Pass, Paarl Div.<sup>6)</sup>: 75 g Wurzeln ergaben 70 mg **30** (Ä/PÄ 1 : 10), 20 mg **31**, 8 mg **32** und ca. 250 mg **33** und **34** (Ä/PÄ 2 : 1).

*O. macrophylla* DC.: 20 g Wurzeln ergaben 100 mg **35**, 75 mg **36** (Ä/PÄ 1 : 20), 20 mg **10**, 250 mg **14** und 25 mg **37** (Ä/PÄ 1 : 1).

*3 $\beta$ ,6 $\beta$ -Bis(methacryloyloxy)- bzw. 3 $\beta$ ,6 $\beta$ -Bis(senecionyl oxy)- bzw. 3 $\beta$ -(Methacryloyloxy)-6 $\beta$ -senecionyl oxy- bzw. 6 $\beta$ -(Methacryloyloxy)-3 $\beta$ -senecionyl oxy- bzw. 3 $\beta$ -(Methacryloyloxy)-6 $\beta$ -tiglinyl oxy-10 $\beta$ H-furanoeremophilan-9-on (2–6)*: Nicht trennbares öliges Gemisch. – IR:  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720, 1650;  $\text{CO}$  1685  $\text{cm}^{-1}$ . – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  = 274 nm ( $\epsilon$  = 12000). – MS:  $\text{M}^+ m/e$  = 400.189 (1.5%), 414.205 (11) und 428.222 (6) (ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_6$  400.189, für  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6$  414.204 und für  $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_6$  428.220); –  $\text{O}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  346 (7) und 332 (10); –  $\text{RCO}_2\text{H}$  328 (3) und 314 (2); 328 bzw. 314 –  $\text{RCO}^+$  245 (10);  $\text{RCO}^+$  83 (100) und 69 (17).

250 mg **2–6** in 4 ml Methanol versetzte man mit 400 mg Kaliumhydroxid in 2 ml Wasser. Nach 3 d Stehenlassen bei  $23^\circ\text{C}$  trennte man das Reaktionsgemisch durch DC (Ä/PÄ 1 : 1) und erhielt 25 mg **8** und **9**, die nach erneuter DC getrennt werden konnten und 100 mg **1**.

*3 $\beta$ -Hydroxy-6 $\beta$ -methoxy-10 $\alpha$ H-furanoeremophilan-9-on (1)*: Farblose Kristalle aus Äther, Schmp.  $209^\circ\text{C}$ . – IR: OH 3600;  $\alpha$ -Furanketon 1670, 1528  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $\text{M}^+ m/e$  = 278.150 (36%) (ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$  278.152); –  $\text{H}_2\text{O}$  260 (1); –  $\text{CH}_3\text{OH}$  246 (5);  $\text{A}^*$  152 (100).

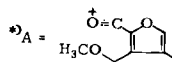
$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{\pm 0.0} \quad \frac{578}{+ 1.8} \quad \frac{546}{+ 6.7} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+ 23.1^\circ} \quad (c = 1.9)$$

*3 $\beta$ -(Methacryloyloxy)-6 $\beta$ -methoxy-10 $\alpha$ H-furanoeremophilan-9-on (8)*: Farbloses Öl. – IR:  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720, 1650;  $\text{CO}$  1690  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $\text{M}^+ m/e$  = 346.178 (40%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$  346.178);  $\text{RCO}^+$  69 (100).

*6 $\beta$ -Methoxy-3 $\beta$ -senecionyl oxy-10 $\alpha$ H-furanoeremophilan-9-on (9)*: Farbloses Öl. – IR:  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720, 1650;  $\text{CO}$  1690  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e$  = 360.195 (32%) (ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5$  360.194); –  $\text{RCO}_2\text{H}$  260 (4);  $\text{RCO}^+$  83 (100).

<sup>5)</sup> Herrn Prof. Dr. B. Nordenstam, Stockholm, danken wir für die Beschaffung und Identifizierung des Pflanzenmaterials.

<sup>6)</sup> Eine erneute Überprüfung (Prof. Nordenstam) macht wahrscheinlich, daß es sich hier um *O. brachypoda* DC. handelt.



Überprüfung der Struktur des Diesters aus *Othonna quinquedentata* Thunb.: 50 mg **7** in 3 ml Methanol wurden wie oben mit Kaliumhydroxid umgesetzt. Nach DC (Ä/PÄ 1:3) erhielt man 20 mg  $3\beta$ -Angeloyloxy-6 $\beta$ -methoxy-10 $\alpha$ H-furanoeremophilan-9-on, farbloses Öl. – NMR: 3-H s(br) 4.90; 6-H s 6.03; 10-H dd 7.18 ( $J = 11; 3$ ); 12-H q 2.68 ( $J = 1$ ); 13-H d 7.88 ( $J = 1$ ); 14-H s 9.15; 15-H d 9.05 ( $J = 7$ ); COC(CH<sub>3</sub>)=CHCH<sub>3</sub> dq 8.15 ( $J = 1; 1$ ); qq 4.05 ( $J = 7; 1$ ); dq 8.04 ( $J = 7; 1$ ); OCH<sub>3</sub> s 6.65. – MS:  $M^+ m/e = 360.193$  (27%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> 360.194); RCO<sup>+</sup> 83 (100).

$3\beta,6\beta$ -Bis(methacryloyloxy)- bzw.  $3\beta,6\beta$ -Bis(senecionoyloxy)- bzw.  $3\beta$ -(Methacryloyloxy)-6 $\beta$ -senecionoyloxy- bzw.  $6\beta$ -(Methacryloyloxy)-3 $\beta$ -senecionoyloxy- bzw.  $3\beta$ -(Methacryloyloxy)-6 $\beta$ -tiglinoyloxy-10 $\beta$ H-furanoeremophilan (10–14): Farbloses, nicht trennbares Öl. – IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1652 cm<sup>-1</sup>. – MS:  $M^+ m/e = 386.209$  (2%), 400.226 (12) und 414.240 (6) (ber. für C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub> 386.209, für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub> 400.225 und für C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> 414.241; –RCO<sub>2</sub>H 314 (15) und 300 (25); RCO<sup>+</sup> 83 (100) und 69 (35).

100 mg **10–14** in 10 ml Methanol erwärmte man mit 200 mg Kaliumhydroxid in 2 ml Wasser 1 h auf 70°C. Nach DC (Ä/PÄ 1:3) erhielt man 30 mg **15** und **16**, farbloses Öl. – IR: OH 3630; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650 cm<sup>-1</sup>. – MS:  $M^+ m/e = 332.198$  (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> 332.199).

$3\beta,6\beta$ -Bis(methacryloyloxy)- bzw.  $3\beta,6\beta$ -Bis(senecionoyloxy)- bzw.  $3\beta$ -(Methacryloyloxy)-6 $\beta$ -senecionoyloxy- bzw.  $6\beta$ -(Methacryloyloxy)-3 $\beta$ -senecionoyloxy- bzw.  $3\beta$ -(Methacryloyloxy)-6 $\beta$ -tiglinoyloxy-10 $\beta$ H-furanoeremophilan-9 $\beta$ -ol (**17–21**): Nicht trennbares öliges Gemisch. – IR: OH 3615; C=CCO<sub>2</sub>R 1715, 1650 cm<sup>-1</sup>. – MS:  $M^+ m/e = 402.205$ , 416.221 und 430.238 (ber. für C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> 402.204, für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub> 416.220 und für C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub> 430.236); –H<sub>2</sub>O 412, 398 und 384; –RCO<sub>2</sub>H 330 und 316; 330 bzw. 316 –RCO<sub>2</sub>H 230; RCO<sup>+</sup> 83 und 69.

100 mg **17–21** rührte man in 5 ml Äther 2 h mit 1 g MnO<sub>2</sub>. Nach DC (Ä/PÄ 1:3) erhielt man 80 mg eines mit **2–6** identischen Gemisches (NMR und MS).

$9\beta$ -Angeloyloxy-6 $\beta$ -(3-methyl-2-trans-pentenoyloxy)- bzw.  $6\beta$ -Angeloyloxy-9 $\beta$ -(3-methyl-2-trans-pentenoyloxy)furaneremophilan-10 $\beta$ -ol (**22** und **23**): Farbloses, nicht getrenntes Öl. – IR: OH 3460; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1645 cm<sup>-1</sup>. – MS:  $M^+ m/e = 444.251$  (0.1%) (ber. für C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub> 444.251); –H<sub>2</sub>O 426 (0.4); –RCO<sub>2</sub>H 330 (4); 330 –O=C=C(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub> 248 (12); 330 –RCO<sub>2</sub>H 230 (23); RCO<sup>+</sup> 97 (100) und 83 (15).

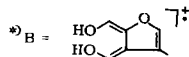
100 mg **22** und **23** in 5 ml absol. Äther versetzte man mit 100 mg LiAlH<sub>4</sub>. Nach 3 min wurde mit Äther/Methanol und dann mit verd. Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch gab nach DC (Ä/PÄ 2:1) 30 mg **24** und **25** (Verh. ca. 5:1) sowie 30 mg **26**.

$6\beta$ -(3-Methyl-2-trans-pentenoyloxy)- bzw.  $6\beta$ -(Angeloyloxy)furaneremophilan-9 $\beta,10\beta$ -diol (**24** und **25**): Farbloses, nicht getrenntes Öl. – IR: OH 3630, 3600, 3500; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650 cm<sup>-1</sup>. – MS:  $M^+ -$ ; –RCO<sub>2</sub>H  $m/e = 248.230$  (12%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> 248.230); RCO<sup>+</sup> 97 (100) und 83 (20).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-51} \quad \frac{578}{-54} \quad \frac{546}{-62} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-104^\circ} \quad (c = 2.8)$$

30 mg **24** und **25** in 10 ml Äther rührte man 2 h mit 300 mg MnO<sub>2</sub>. Nach DC (Ä/PÄ 1:1) erhielt man 25 mg **27** und **28**, farbloses Öl. – IR: OH 3480; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650;  $\alpha$ -Furanketon 1687 cm<sup>-1</sup>. – MS:  $M^+ m/e = 360.194$  (0.4%) und 346.178 (0.3) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> 360.194 und für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> 346.178); –RCO<sub>2</sub>H 246 (45); RCO<sup>+</sup> 97 (100) und 83 (70).

Furaneremophilan-6 $\beta,9\beta,10\beta$ -triol (**26**): Farblose Kristalle aus Äther, Schmp. 169°C. – IR (KBr): OH 3460; Furan 1570, 850 cm<sup>-1</sup>. – MS:  $M^+ -$ ; –H<sub>2</sub>O  $m/e = 248.230$  (12%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> 248.230); B<sup>+</sup> 140 (100).





6 $\beta$ -(3-Methyl-2-trans-pentenoyloxy)furanoeremophilan-10 $\beta$ -ol (**30**): Farbloses Öl. – IR: OH 3580; C=CCO<sub>2</sub>R 1715, 1645 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> *m/e* = 346.214 (3%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> 346.214); – RCO<sub>2</sub>H 232 (22); RCO<sup>+</sup> 97 (100).

$$[\alpha]_{24}^c = \frac{589}{-86} \quad \frac{578}{-92} \quad \frac{546}{-106} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-196^\circ} \quad (c = 2.1)$$

6 $\beta$ -Angeloyloxy-3 $\beta$ -(3-methyl-2-trans-pentenoyloxy)- bzw. 6 $\beta$ -Angeloyloxy-3 $\beta$ -(3-methylvaleryloxy)-10 $\beta$ H-furanoeremophilan-15-säure (**33** und **34**): Zähes farbloses Öl. – IR: CO<sub>2</sub>H 3600 bis 2500, 1710; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> *m/e* = 460.246 und 458.230 (ber. für C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub> 460.246 und für C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub> 458.230); – RCO<sub>2</sub>H 344; 344 – RCO<sub>2</sub>H 244; RCO<sup>+</sup> 99, 97, 83.

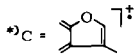
50 mg **33** und **34** wurden analog l. c.<sup>2b)</sup> alkalisch verseift und die sauren Anteile in Benzol zum Sieden erhitzt. Man erhielt nach DC (Ä/PÄ 1:3) in 60proz. Ausb. **32**, identisch mit authent. Material (Schmp., NMR).

3 $\beta$ -Methacryloyloxy-10 $\beta$ H-furanoeremophilan (**36**): Farbloses Öl. – IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1642; Furan 1575 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> *m/e* = 302.187 (27%) (ber. für C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> 302.189); – RCO<sub>2</sub>H 216 (6); C\*<sup>1</sup> 108 (100); RCO<sup>+</sup> 69 (16).

3 $\beta$ ,6 $\beta$ -Bis(methacryloyloxy)- bzw. 3 $\beta$ -(Methacryloyloxy)-6 $\beta$ -(tiglinoyloxy)furanoeremophilan-10 $\beta$ -ol (**37**): Farbloses Öl. – IR: OH 3580; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1648, 1635 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> *m/e* = 416.230 und 402.204 (ber. für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub> 416.220 und für C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> 402.204).

$$[\alpha]_{24}^c = \frac{578}{-1} \quad \frac{546}{-5} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-32^\circ} \quad (c = 1.5)$$

Beim Versuch, die Substanz alkalisch zu verseifen, konnte kein definiertes Produkt isoliert werden.



[354/75]