

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 73¹⁾

Weitere Inhaltsstoffe aus *Senecio*-Arten

Ferdinand Bohlmann*, Albert Suwita und Pradiip Mahanta

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

Eingegangen am 10. März 1976

Die Untersuchung von fünf weiteren *Senecio*-Arten ergibt neben mehreren bekannten Verbindungen drei neue Furanoremphilane (3–5), deren Konstitutionen durch spektroskopische Methoden geklärt werden. Die chemotaxonomischen Aspekte dieser Gattung sind weiterhin noch nicht sehr klar.

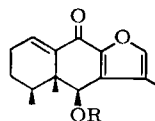
Naturally Occurring Terpene Derivatives, 73¹⁾

Further Constituents from *Senecio* Species

The investigation of five further *Senecio* species yields three new furanoeremophilanes (3–5), their structures being elucidated by spectroscopic methods. Several known compounds also have been isolated. The chemotaxonomic aspects of this genus are still not very clear.

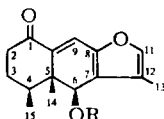
Unsere bisherigen Untersuchungen von Vertretern der Gattung *Senecio* (Tribus *Senecioneae*, Fam. *Compositae*) haben noch kein sehr klares Bild in chemotaxonomischer Hinsicht ergeben²⁾, so daß die Untersuchung weiterer Arten wünschenswert war.

Die Wurzeln der südafrikanischen *Senecio polyanthemoides* Sch. Bip. enthalten die bereits bekannten Ketone 1 und 2^{2a)}. Daneben isoliert man jedoch drei weitere Furanoremphilane, denen auf Grund der spektroskopischen Daten die Strukturen 3–5 zukommen dürften.



1: R = COCH(CH₃)₂

2: R = (=Ang)



3: R = H

4: R = COCH(CH₃)₂ (qq 2.69, d 1.25)

5: R = Ang (dq 1.96, dq 2.10, qq 6.24)

¹⁾ 72. Mitteil.: F. Bohlmann und Ch. Zdero, *Phytochemistry*, im Druck.

²⁾ ^{2a)} F. Bohlmann und Ch. Zdero, *Chem. Ber.* 107, 2912 (1974). — ^{2b)} F. Bohlmann und Ch. Zdero, ebenda 109, 819 (1976). — ^{2c)} F. Bohlmann und A. Suwita, ebenda 109, 2014 (1976).

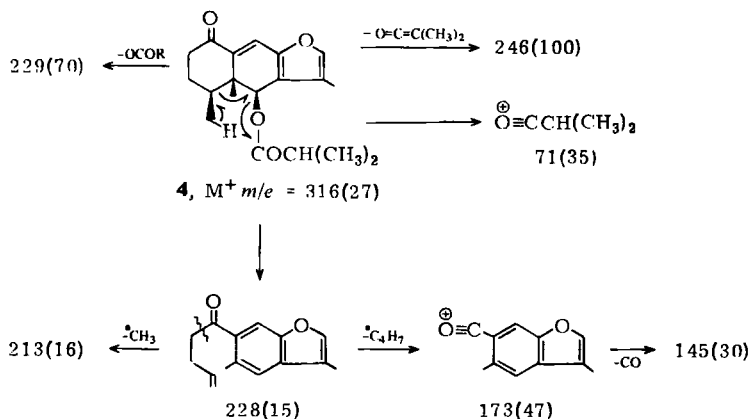
Bemerkenswert ist die relativ langwellige UV-Absorption bei 3–5 ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$). Die alkalische Verseifung von 4 und 5 liefert den Alkohol 3, so daß an dem gemeinsamen Grundgerüst nicht zu zweifeln ist. Auch bei 270 MHz sind die Spektren nicht voll 1. Ordnung interpretierbar. Jedoch sind alle wichtigen Kopplungen durch Doppelresonanz zu ermitteln (Tabelle).

Tab.: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 3–5 (CDCl_3 , 270 MHz, TMS als innerer Standard, δ -Werte in ppm)

	3	4	5
2 α -H	ddd 2.45	ddd 2.46	ddd 2.46
2 β -H	ddd 2.58	ddd 2.59	ddd 2.59
3-H	m 1.8–1.95	m 1.9	m 1.9
4-H	m 2.15	m 2.15	m 2.15
6-H	s 4.43	s 6.51	s 6.60
9-H	s 7.37	s 7.16	s 7.22
11-H	q 7.22	q 7.15	q 7.17
13-H	d 2.10	d 1.86	d 1.84
14-H	s 0.91	s 1.20	s 1.23
15-H	d 1.14	d 0.96	d 0.97

$J_{2\alpha,2\beta} = 17 \text{ Hz}$; $J_{2\alpha,3\beta} = 10$; $J_{2\alpha,3\alpha} = 7$; $J_{2\beta,3\alpha} = 3$; $J_{2\beta,3\beta} = 5$; $J_{11,13} = 1$; $J_{4,15} = 7$.

Auch die Massenspektren sind gut vereinbar mit den angegebenen Strukturen, wie für 4 als Beispiel gezeigt sei:



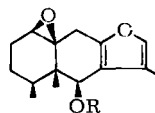
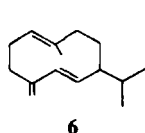
Die oberirdischen Teile enthalten Germacren D (6) sowie eine noch nicht aufgeklärte Substanz der Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_7$.

Die Wurzeln von *Senecio jaquimianus* Reichb. enthalten ebenfalls 3–5 sowie den bereits bekannten Ester 7³⁾. Den analogen Ester 8^{2a)} haben wir zusammen mit den ebenfalls schon bekannten Verbindungen 9–11^{2a)} aus den oberirdischen Teilen von *Senecio grandiflorus* Berg. isoliert, während die Wurzeln neben Farnesen ebenfalls 9 und 10 enthalten.

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

Auch die Wurzeln von *Senecio jacobaea* L. enthalten **2** und **5**, während die oberirdischen Teile neben **6** das bekannte Polyin **14**⁴⁾ enthalten.

Die Wurzeln und die oberirdischen Teile von *Senecio vernalis* Waldst. et Kit. enthalten keine Sesquiterpene. Dafür jedoch **12** und die entsprechende Methoxyverbindung **13**.



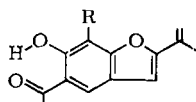
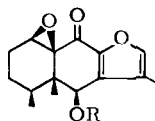
7: R = Ang

8: R = $\text{COC}=\text{CH}_2$
 CH_3

9: R = Ac

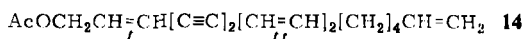
10: R = Ang

11: R = $\text{COC}=\text{CH}_2$
 CH_3



12: R = H

13: R = OCH₃



Auch die jetzt vorliegenden Ergebnisse lassen noch nicht erkennen, welche Substanztypen neben den weitverbreiteten Pyrrolizidin-Alkaloiden für die Gattung *Senecio* bedeutungsvoll sind. Die Furaneremophilane sind in dieser Gattung offenbar nicht so weit verbreitet wie in den Nachbargattungen. Euparin (**12**) und seine Derivate sind relativ weit verbreitet bei den Compositen, so daß sie wahrscheinlich nicht sehr spezifisch sind. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob die Gattung überhaupt homogen ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, insbesondere für die Bereitstellung des 270 MHz-Gerätes.

Experimenteller Teil

UV: Beckman DK 1, Äther; IR: Beckman IR 9, CCl₄; ¹H-NMR: Bruker WH 270 und Varian XL 100, CDCl₃, δ-Werte, TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, 70 eV, Direkteinlaß; Optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl₃. — Die lufttrockenen, zerkleinerten Pflanzen extrahierte man mit Äther/Petroläther (30–60°C) (= Ä/PÄ) (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch Säulenchromatographie (SiO₂, Akt.-St. II) und die einzelnen Fraktionen weiter durch Dünnschichtchromatographie (SiO₂, GF 254). Als Laufmittel dienten Ä/PÄ-Gemische. Die isolierten Substanzen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren.

Senecio polyanthemoides Sch. Bip⁵⁾: Der Extrakt aus 200 g Wurzeln ergab 15 mg **5** (Ä/PÄ 1:3), 12 mg **4** (Ä/PÄ 1:3), 20 mg **2**^{2a)}, 20 mg **1**^{2a)} und 10 mg **3** (Ä/PÄ 1:3). Der Extrakt aus 200 g oberirdischen Teilen lieferte 100 mg **6** und 50 mg C₂₀H₂₃NO₇ (nicht geklärte Struktur).

Senecio jaquinianus Reichb.⁶⁾: 100 g Wurzeln ergaben 20 mg **7**³⁾, 25 mg **5**, 20 mg **4** und 15 mg **3**.

⁴⁾ J. Lam und D. Drake, *Phytochemistry* **12**, 149 (1973).

⁵⁾ Wir danken Frau Dr. O. Hilliard, Botanical Laboratories, University of Natal, für die Überlassung der Pflanzen.

⁶⁾ Angezogen aus Samen vom Botanischen Garten Straßburg.

Senecio grandiflorus Berg.⁷⁾: 100 g Wurzeln lieferten 15 mg Farnesen, 15 mg 10 und 10 mg 9. 2 kg oberirdische Teile ergaben 10 mg 8^{2a)}, 30 mg eines Gemisches von 10^{2a)} und 11^{2a)} und 250 mg 9^{2a)}.

Senecio jacobaea L.⁸⁾: 800 g Wurzeln lieferten 200 mg 5 und 190 mg 2. 15 kg oberirdische Teile ergaben 650 mg 6 und 25 mg 14⁴⁾.

Senecio vernalis Waldst. et Kit.⁹⁾: 500 g Wurzeln ergaben je 30 mg 12 und 13, 1.7 kg oberirdische Teile ebenfalls ca. je 100 mg 12 und 13.

6 β -Hydroxy-9,10-didehydrofuranoteremophilan-1-on (3): Gelbliches, instabiles Öl. – IR: OH 3595; CO 1670 cm⁻¹. – UV: λ_{\max} = 350 nm. – MS: M⁺ m/e = 246.1250 (64%) (ber. für C₁₃H₁₈O₃ 246.1255).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{93.0} \quad \frac{578}{100.0} \quad \frac{546 \text{ nm}}{115.0^\circ} \quad (c = 3.23)$$

6 β -Isobutyryloxy-9,10-didehydrofuranoteremophilan-1-on (4): Gelbliches, instabiles Öl. – IR: CO₂R 1732; C=O 1672 cm⁻¹. – UV: λ_{\max} = 350 nm. – MS: M⁺ m/e = 316.167 (27%) (ber. für C₁₉H₂₄O₄ 316.1675).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-52.0} \quad \frac{578}{-57.0} \quad \frac{546 \text{ nm}}{-76.0^\circ} \quad (c = 1.29)$$

6 β -Angelyloxy-9,10-didehydrofuranoteremophilan-1-on (5): Gelbliches, instabiles Öl. – IR: C=CCO₂R 1720; C=O 1670 cm⁻¹. – UV: λ_{\max} = 350 nm. – MS: M⁺ m/e = 328.167 (15%) (ber. für C₂₀H₂₄O₄ 328.167); – O=C=C(CH₃)CH=CH₂ 246 (21); – OCOR 229 (100); – RCO₂H 228 (18); 228 – CH₂CH₂CH=CH₂ 173 (26); RCO⁺ 83 (72).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-107.0} \quad \frac{578}{-117.0} \quad \frac{546 \text{ nm}}{-150.0^\circ} \quad (c = 3.92)$$

50 mg 4 bzw. 5 in 3 ml Methanol erwärmte man 15 min mit 100 mg KOH in 1 ml Wasser auf 70°C. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und erhielt nach DC (Ä/PÄ 1:3) jeweils ca. 20 mg 3, identisch in allen spektroskopischen Daten mit dem oben beschriebenen Alkohol.

⁷⁾ Angezogen aus Samen vom Botanischen Garten Coimbra.

⁸⁾ Angezogen aus Samen vom Botanischen Garten Haren.

⁹⁾ Angezogen aus Samen vom Botanischen Garten Poznan.