

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 78<sup>1)</sup>

## Weitere Inhaltsstoffe aus südafrikanischen *Senecio*-Arten

Ferdinand Bohlmann\*, Christa Zdero und Michael Grenz

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

Eingegangen am 4. Mai 1976

---

Aus Vertretern der Sektion *Rigidi* werden neben bereits bekannten Verbindungen vier neue Benzofurane (**3**, **5**, **6** und **10**) sowie sechs neue Furanoeremophilane (**13**, **15**, **19**–**21** und **23**) isoliert. Aus *Senecio pterophorus* wird ein neuer Typ eines Pyrrolizidin-Derivats (**25**) isoliert. Ähnliche Verbindungen (**34**–**37**) enthält *Senecio cissampelinus*. Die Konstitutionen werden durch spektroskopische Methoden sowie durch einige chemische Reaktionen geklärt. Die chemotaxonomischen Aspekte werden diskutiert.

### Naturally Occurring Terpene Derivatives, 78<sup>1)</sup>

#### Further Constituents of South African *Senecio* Species

From representatives of the section *Rigidi* besides already known compounds four new benzofurans (**3**, **5**, **6**, and **10**) as well as six new furanoeremophilanes (**13**, **15**, **19**–**21**, and **23**) are isolated. From *Senecio pterophorus* a new type of a pyrrolizidine derivative (**25**) is isolated. *Senecio cissampelinus* contains similar compounds (**34**–**37**). The structures are elucidated by spectroscopic methods as well as by some chemical reactions. The chemotaxonomical aspects are discussed.

---

Von den südafrikanischen Vertretern der Gattung *Senecio* (Tribus *Senecioneae*, Fam. *Compositae*) sind bereits mehrere auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden<sup>2)</sup>. Obwohl hier wie in den Nachbargattungen Furanoeremophilane vorherrschen, ist das chemotaxonomische Bild noch nicht sehr klar. Es war daher wünschenswert, einzelne Sektionen eingehender zu untersuchen.

Aus der Sektion *Rigidi* sind bisher erst drei Arten bearbeitet worden<sup>2)</sup>. Die Wurzeln der in Natal heimischen *S. panduriformis* Hilliard (Sekt. *Rigidi*) enthalten ein komplexes Gemisch von Sesquiterpenen, von denen mehrere bereits bekannt sind. Die Benzofurane Cacalol (**1**)<sup>3)</sup>, Cacalohastin (**2**)<sup>4)</sup>, Dehydrocacalohastin (**4**)<sup>4)</sup> und Maturin (**7**)<sup>3)</sup> sind alle aus der mit *Senecio* nahe verwandten Gattung *Cacalia* isoliert worden. Die Konstitution dieser Sesquiterpene mit anomalem Kohlenstoffgerüst war lange unklar. Erst durch Synthese konnte die Stellung der 4-Methylgruppe in dem Chinon **11** sichergestellt werden<sup>5)</sup>. Da **4** in **11** übergeführt werden konnte<sup>3)</sup>, hat man für alle diese Inhaltsstoffe die

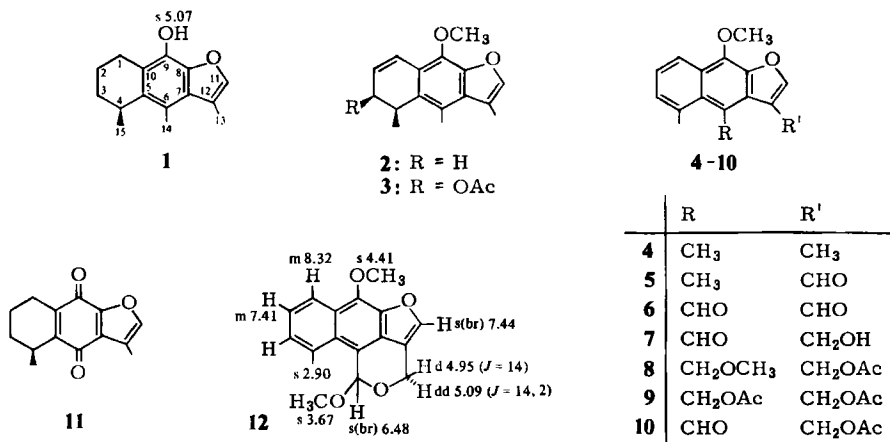
<sup>1)</sup> 77. Mitteil.: F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 110, 468 (1977), vorstehend.

<sup>2)</sup> F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 107, 2912 (1974); F. Bohlmann, A. Suwita und P. Mahanta, ebenda 109, 3570 (1976).

<sup>3)</sup> J. Correa und J. Romo, Tetrahedron 22, 685 (1966); J. Romo und P. Joseph-Nathan, ebenda 20, 2331 (1964).

<sup>4)</sup> K. Hayashi, N. Nakamura und H. Mitshuhashi, Phytochemistry 12, 2931 (1973).

gleiche Substitution angenommen<sup>5)</sup>. Wir haben die Frage der relativen Stellung der Methylgruppen noch einmal NMR-spektroskopisch eingehend untersucht. Alle Daten bestätigen die 4-Stellung der fraglichen Methylgruppe (s. Tab. 1), dabei wurde auch das mit Methanol und Säure aus **7** erhaltene cyclische Acetal **12**<sup>3)</sup> mit in die Betrachtungen einbezogen.



Neben den bereits erwähnten Benzofuranen enthält der Extrakt drei weitere Verbindungen, die offenbar zum gleichen Typ gehören. Eine bereits aus dem Extrakt auskristallisierende Verbindung besitzt die Summenformel C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, daß es sich um einen Dialdehyd handelt (s δ = 10.42 und 11.04 ppm). Außerdem beobachtet man zwei Methylsingulets (δ = 2.80 und 4.50 ppm), die einer aromatischen und einer *O*-Methylgruppe zugeordnet werden müssen. Es ist daher naheliegend, daß dem Dialdehyd die Konstitution **6** zukommt.

Mit Boranat in Methanol erhält man entsprechend ein Methoxycarbinol, das nach Acetylierung das Acetat **8** ergibt. Es erfolgt also während der Reduktion die Methylierung der benzyllischen OH-Gruppe. Durch Reduktion von **6** mit Alanat erhält man nach Acetylierung das schon beschriebene Diacetat **9**. Die nach Zusatz von Eu(fod)<sub>3</sub> beobachtete Verschiebung im NMR-Spektrum von **6** bestätigt das Substitutionsmuster (s. Tab. 1).

Weiterhin isoliert man eine kristallisierte Substanz mit der Summenformel C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, bei der es sich nach den spektroskopischen Daten um ein Aldehydacetat handelt. Das NMR-Spektrum zeigt, daß die Acetoxymethylgruppe am Furanring steht [d δ = 5.33 ppm (*J* = 0.8)]. Alle übrigen Daten sind nur vereinbar mit der Konstitution **10**. Die unpolaren Anteile liefern schließlich, schwer trennbar von **1**, ein Acetat der Summenformel C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, dessen NMR-Spektrum gut vereinbar mit der Konstitution **3** ist. Modellbetrachtungen zeigen, daß bei *trans*-ständigen Substituenten an C-3 und C-4 eine Kopplung von ca. 10 Hz zu erwarten wäre. Wahrscheinlicher ist daher, daß die beiden Reste *cis*-ständig stehen, da die Kopplung *J*<sub>3,4</sub> nur 7 Hz beträgt. Das würde allerdings erfordern, daß eine Konformation mit etwas deformiertem Sechsring vorliegt. Bei **3** handelt es sich um 3β-Acetoxy-cacalohastin.

<sup>5)</sup> P. M. Brown und R. H. Thomson, J. Chem. Soc. C **1969**, 1184.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 1–10 (δ-Werte in ppm, 270 MHz, TMS als innerer Standard, CDCl<sub>3</sub>)

	1	J (Hz)	2	J (Hz)	3	J (Hz)	4	J (Hz)	5	J (Hz)
1-H	ddd 2.62 ddd 2.98	$J_{1\alpha,1\beta} = 17$ $J_{1\alpha,2\beta} = 2$	dd 6.91	$J_{1,2} = 9.5$ $J_{1,3} = 3$	dd 6.89	$J_{1,2} = 9.5$ $J_{1,3} = 2.5$	d(br) 8.18	$J_{1,2} = 8$	d(br) 8.24	$J_{1,2} = 8$
2-H	} m 1.3	$J_{1\alpha,2\alpha} = 7$ $J_{1\beta,2\alpha} = 10$	ddd 5.90	$J_{2,3} = 2.5$ $J_{2,3} = 6$	ddd 5.67	$J_{2,3} = 1.5$ $J_{2,4} = 1.5$	dd 7.24	$J_{2,3} = 7$	dd 7.36	$J_{2,3} = 7$
3-H		$J_{1\beta,2\beta} = 6$ $J_{3\alpha,4} = 3.5$	m 2.5 ddd 2.22	$J_{3,4} = 7$ $J_{4,15} = 7$	ddd 5.80	$J_{3,4} = 7$	d 7.15		d 7.30	
4-H	ddq 3.23	$J_{3\beta,4} = 10$	tq 3.23		ddq 3.48					
11-H	q 7.23	$J_{4,15} = 7$	q 7.28		q 7.31		q 7.33		s 8.33	
13-H	d 2.37	$J_{11,13} = 1$	d 2.47	$J_{11,13} = 1$	d 2.37	$J_{11,13} = 1$	d 2.40	$J_{11,13} = 1$	s 10.22	
14-H	s 2.52		s 2.51		s 2.50		s 3.02		s 3.26	
15-H	d 1.20		d 1.06		d 1.06		s 2.89		s(br) 2.99	
OCH <sub>3</sub>	—		s 4.04		s 4.05		s 4.19		s 4.26	
OAc	—		—		s 2.17		—		—	

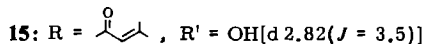
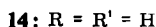
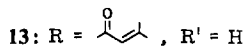
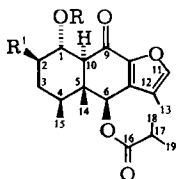
	6	J (Hz)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	Δ <sup>b)</sup>	7	J (Hz)	8	9	10	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	J (Hz)
1-H	d 8.32	$J_{1,2} = 8$	d 8.32	0.17	d 8.30	$J_{1,2} = 8$	m 8.26 <sup>b)</sup>	m 8.39 <sup>b)</sup>	m 8.30 <sup>b)</sup>	d 8.36	$J_{1,2} = 8$
2-H	dd 7.46	$J_{2,3} = 7$	dd 7.19	0.16	dd 7.41	$J_{2,3} = 7$	m 7.33 <sup>b)</sup>	m 7.36 <sup>b)</sup>	m 7.41 <sup>b)</sup>	dd 7.19	$J_{2,3} = 7$
3-H	d 7.51		d 7.09	0.17	d 7.48					d 7.07	
11-H	s 8.42		s 7.34	0.69	t 7.80		s 7.80	s 7.82	t 7.83	t 7.21	$J_{11,13} = 0.8$
13-H	s 10.42		s 10.17	2.32	d 4.75	$J_{11,13} \approx 1$	s(br) 4.99	s(br) 5.30	d 5.33	d 5.32	
14-H	s 11.04		s 11.02	0.55	s 10.89		s 5.41	s 5.81	s 11.01	s 10.86	
15-H	s 2.80		s 2.46	0.38	s 2.86		s 3.04	s 2.93	s 2.79	s 2.50	
OCH <sub>3</sub>	s 4.50		s 3.88	0.16	s 4.47		s 4.30	s 4.34	s 4.45	s 4.09	
OAc	—		—	—	—		s 3.55	s 2.14	s 2.15	s 2.09	
								s 2.12		s 1.74	

a) ≈ 0.2 mol Eu(fod)<sub>3</sub>, bezogen auf 6; die Zuordnungen wurden durch Doppelresonanz gesichert.

b) Nicht 1. Ordnung interpretierbar.

Einem weiteren Aldehyd muß die Konstitution **5** zukommen, da das Proton für 11-H bei sehr tiefem Feld liegt und die beiden Methylsignale ebenfalls bei relativ tiefen Feldern liegen. Es handelt sich also um ein Isomeres des Maturinins<sup>3)</sup>, bei dem die Aldehydgruppe an C-6 steht. Die 4-Stellung der Methylgruppen in **4** – **10** folgt auch aus der Lage des Signals für 1-H, das unabhängig von der Tatsache, ob an C-6 eine Aldehydgruppe steht oder nicht, bei  $\delta > 8$  ppm auftritt, offenbar bedingt durch den Deshieldingeffekt der *O*-Methylgruppe an C-9.

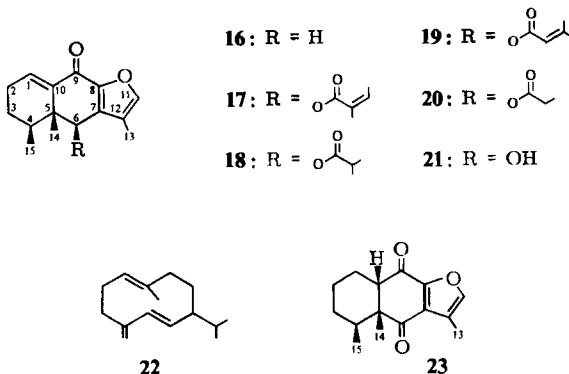
Die oberirdischen Teile enthalten Germacren D (**22**) sowie in kleiner Menge **7**. Außerdem isoliert man drei weitere Verbindungen, bei denen es sich offenbar um Furanogeremophilane handelt (Tab. 2). Den Hauptinhaltsstoff **14** haben wir schon früher aus *Senecio umbellatus* L. isoliert<sup>2)</sup>. Etwas weniger polar als **14** ist ein weiteres Keton mit der Summenformel  $C_{24}H_{32}O_6$ . Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum läßt erkennen, daß neben einem Isobuttersäureester ein Seneciosäureester vorliegt [qq  $\delta = 5.59$  ( $J = 1, 1$ ), d 2.19 und 1.87 ppm ( $J = 1$ )]. Ein Dublett bei  $\delta = 2.70$  ppm (1) ( $J = 10$ ) entspricht offenbar dem 10-H, so daß die Senecioyl-oxy-Gruppe an C-1 stehen dürfte. Entsprechend beobachtet man ein ddd bei  $\delta = 5.35$  ppm ( $J = 10, 9, 5$ ) für das 1-H. Alle Daten sind gut vereinbar mit der Konstitution **13**. Etwas polarer als **14** ist ein weiterer Diester mit der Summenformel  $C_{24}H_{32}O_7$ . Bei der zusätzlichen *O*-Funktion handelt es sich offensichtlich um eine äquatoriale OH-Gruppe an C-2, da für das 1-H jetzt ein dd bei  $\delta = 5.30$  ppm ( $J = 10, 9$ ) und für das 2-H ein dddd bei  $\delta = 3.65$  ppm ( $J = 12, 9, 5, 3.5$ ) zu beobachten ist. Auch die Signale für 3-H sind 1. Ordnung interpretierbar. Alle Daten sind gut vereinbar mit der Konstitution **15**.



Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten für **13** – **15** ( $\delta$ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard, 270 MHz). Die Zuordnungen wurden durch Doppelresonanzmessungen gestützt

	<b>13</b>	<i>J</i> (Hz)	<b>14</b>	<i>J</i> (Hz)	<b>15</b>	<i>J</i> (Hz)						
1 $\beta$ -H	ddd	5.35	$J_{1\beta,10} = 10$	ddd	4.17	$J_{1\beta,10} = 10$						
2 $\alpha$ -H	} m	1.3–1.9	$J_{1\beta,2\beta} = 5$	} m	1.3–1.5	$J_{1\beta,2\beta} = 5$						
2 $\beta$ -H							ddd	1.78	$J_{2\alpha,3\alpha} = 5$			
3 $\alpha$ -H										ddd	1.54	$J_{2\alpha,3\beta} = 12$
3 $\beta$ -H												
4 $\alpha$ -H	m	2.0	$J_{4\alpha,14} = 7$	m	2.0	$J_{4\alpha,14} = 7$						
6 $\alpha$ -H	s	6.39	s	6.36	s	6.37	$J_{3\alpha,4\alpha} = 3$					
10 $\alpha$ -H	d	2.70	d	2.40	d	2.80	$J_{3\beta,4\alpha} = 12$					
11-H	q	7.32	$J_{11,13} = 1$	q	7.40	$J_{11,13} = 1$	q	7.34	$J_{11,13} = 1$			
13-H	d	1.87	$J_{17,18} =$	d	1.89	$J_{17,18} =$	d	1.86	$J_{17,19} = 7$			
14-H	s	1.06	$J_{17,19} = 7$	s	0.99	$J_{17,19} = 7$	s	1.03	$J_{17,19} = 7$			
15-H	d	0.91		d	0.90		d	0.90				
17-H	qq	2.64	$J_{17,18} =$	qq	2.65	$J_{17,18} =$	qq	2.65	$J_{17,18} =$			
18-H	d	1.26	$J_{17,19} = 7$	d	1.26	$J_{17,19} = 7$	d	1.26	$J_{17,19} = 7$			
19-H	d	1.25		d	1.25		d	1.25				

Sowohl die Wurzeln als auch die oberirdischen Teile von *S. lanceus* Ait. (ebenfalls Sekt. *Rigidi*) enthalten mehrere Ester, die sich vom 1,10-Dehydrofuranooeremophil-9-on (**16**) ableiten. Neben dem bereits bekannten Angelicat **17**<sup>6)</sup> und dem Isobutyrat **18**<sup>2)</sup> isoliert man zwei weitere Ester, denen nach den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren die Konstitutionen **19** und **20** zukommen. Die oberirdischen Teile liefern außerdem noch Germacren D (**22**), das bereits synthetisch erhaltene Diketon **23**<sup>7)</sup> sowie ein Hydroxyketon, dem aufgrund der spektroskopischen Daten die Konstitution **21** zukommen dürfte (s. Tab. 3).



Bemerkenswert sind die Änderungen der Signallage für 14-H und 15-H im Spektrum von **21** im Vergleich zu denen bei **17–20**. Offenbar ändert sich bei Veresterung der 6-OH-Gruppe die Konformation.

Tab. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **19–21** ( $\delta$ -Werte in ppm, CDCl<sub>3</sub>, TMS als innerer Standard)

	<b>19</b>	<b>20</b>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> /CDCl <sub>3</sub> 1:1	<b>21</b>	<i>J</i> ( <b>19–21</b> ) (Hz)
1-H	t 6.97	t 7.01	t 6.93	t 6.95	<i>J</i> <sub>1,2</sub> = 4
2-H	m 2.24	m 2.24	m 1.93	m 2.25	
3-H	m 1.4–1.6	m 1.4–1.6	m 1.26	m 1.53	<i>J</i> <sub>3<math>\alpha</math>,4</sub> = 4 <i>J</i> <sub>3<math>\beta</math>,4</sub> = 10
4-H	ddq 1.96	ddq 1.96	ddq 1.74	ddq 1.99	<i>J</i> <sub>4,15</sub> = 6.5
6-H	s 6.35	s 6.36	s 6.22	s(br)4.98	
11-H	q 7.40	q 7.40	q 6.98	q 7.41	<i>J</i> <sub>11,13</sub> = 1
13-H	d 1.89	d 1.92	d 1.67	d 2.16	
14-H	s 1.12	s 1.12	s 1.00	s 1.06	
15-H	d 0.97	d 0.98	d 0.84	d 1.23	
OCOR	qq 5.81 <sup>a)</sup> d 2.25 <sup>a)</sup> d 1.98 <sup>a)</sup>	q 2.50 <sup>b)</sup>	q 2.22 <sup>b)</sup>	—	
		t 1.24 <sup>b)</sup>	t 1.08 <sup>b)</sup>	—	

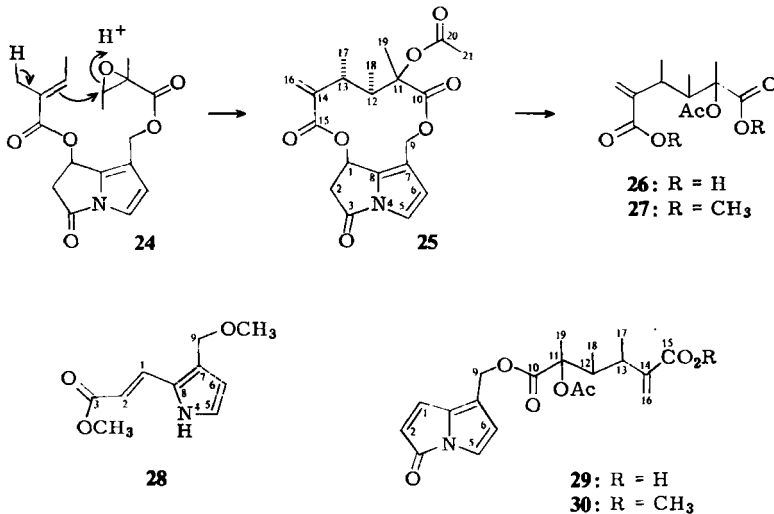
<sup>a)</sup> *J* = 1 Hz.

<sup>b)</sup> *J* = 7 Hz.

<sup>6)</sup> F. Bohlmann, Ch. Zdero und M. Grenz, Chem. Ber. **107**, 2730 (1974).

<sup>7)</sup> F. Bohlmann, H.-J. Förster und Ch.-H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

Die Wurzeln von *S. pterophorus* DC (Sekt. *Rigidi*) enthalten die Ketone **17** und **18**<sup>2)</sup> sowie in Spuren das Tridecapentainen. Die oberirdischen Teile liefern neben Germacren D (**22**) eine Verbindung mit der Summenformel  $C_{20}H_{23}NO_7$  und IR-Banden bei 1780, 1750 und  $1732\text{ cm}^{-1}$ . Es war daher naheliegend, das Vorliegen eines Fünfringlactons anzunehmen. Im Massenspektrum beobachtet man zwei charakteristische Fragmente der Zusammensetzung  $C_8H_7NO$  und  $C_{12}H_{17}O_5$ , die vermuten lassen, daß ein stark ungesättigtes Pyrrolizidin-Derivat mit drei O-Funktionen vorliegt, das wahrscheinlich mit einer Dicarbonsäure verestert ist, die, wie das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennen läßt, noch eine zusätzliche O-Acetyl-Gruppe enthält. Diese Daten sind jedoch kaum vereinbar mit dem Vorhandensein eines Lactons. Um Einblick in die Art der O-Funktionen zu erhalten, haben wir daher versucht, durch chemische Reaktionen Klarheit zu erhalten. Die alkalische Verseifung führt nicht zu definierten Produkten. Ebenso liefert die Alanatreduktion keine brauchbaren Ergebnisse. Mit Boranat erhält man überraschend die Dicarbonsäure **26**, deren Konstitution aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum folgt. Diese Reaktion kann nur als eine sehr leicht verlaufende Methanolyse im schwach alkalischen Medium gedeutet werden. Entsprechend erhält man schon bei Raumtemperatur mit einer äquivalenten Menge an Methylat in Methanol glatt **26** und den Methylester **28**.



Zusammen mit eingehenden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Tab. 4 und 5) kommt man zu dem Schluß, daß offenbar ein Acylpyrrol vorliegt, das durch Methanolyse leicht geöffnet wird, wobei gleichzeitig ein  $\beta$ -ständiger O-Acyrest unter Bildung der konjugierten Doppelbindung eliminiert wird. Die zweite Estergruppe muß allylisch angeordnet sein, da ein Methylether erhalten wird. Demnach sollte dem Naturstoff die Konstitution **25** zukommen, wobei jedoch zunächst noch nicht geklärt ist, ob die Dicarbonsäure evtl. umgekehrt angeordnet ist. Um diese Frage zu entscheiden, muß eine partielle Öffnung des 12-Rings durchgeführt werden. Hierfür kommt offensichtlich nur die Eliminierung der  $\beta$ -Acyloxy-Gruppe in Frage, die durch einen Protonenacceptor möglich sein sollte, wenn dabei vermieden wird, daß gleichzeitig eine Hydrolyse der

Tab. 4.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **25**–**30** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard)

	25	$J$ (Hz)	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\Delta^a)$	26	27	$J$ (Hz)	28	$J$ (Hz)	29	$J$ (Hz)	30
1-H	dd	5.93	dd	5.06	0.33	—	—	d	7.66	$J_{1,2} = 15$	d	7.25
2 $\alpha$ -H	dd	3.14	dd	2.41	0.37	—	—	d	5.97	—	d	5.69
2 $\beta$ -H	dd	3.69	dd	2.85	0.31	—	—	—	—	—	—	—
5-H	d	7.10	d	6.72	0.15	—	—	dd	6.87	$J_{5,6} = 2.5$	d	6.87
6-H	d	6.57	d	6.01	0.0	—	—	dd	6.30	$J_{5,4} = 2.5$	d	6.00
9'-H	d	4.63	d	4.23	0.07	—	—	s	4.45	$J_{6,4} = 2.5$	d	4.91
9-H	d	5.52	d	5.44	0.50	—	—	—	—	—	d	5.07
12-H	dq	2.05	dq	2.04	0.53	dq	1.97	—	—	—	dq	2.10
13-H	ddq	2.87	ddq	3.09	0.72	ddq	3.09	$J_{12,13} = 4$ $J_{12,18} = 7$	—	—	dq	3.00
16-H	s(br)	5.48	s(br)	5.10	0.19	s(br)	5.62	$J_{13,17} = 7$	—	—	s(br)	5.52
16'-H	s(br)	6.07	s(br)	5.92	0.21	s(br)	6.34	$J_{13,16} = 1$ $J_{13,17} = 7$ $J_{13,16} = 1$	—	—	s(br)	6.22
17-H	d	0.92	d	0.72	0.37	d	0.92	—	—	—	d	0.85
18-H	d	1.14	d	1.07	0.35	d	1.15	—	—	—	d	1.10
19-H	s	1.65	s	1.71	0.64	s	1.42	—	—	—	s	1.63
21-H	s	2.12	s	1.78	0.67	s	2.05	—	—	—	s	2.03
$\text{OCH}_3$	—	—	—	—	—	s	3.76	—	—	—	s	3.74
								s	3.78	—	s	3.74
								s	3.38	—	s	3.74

<sup>a)</sup>  $\Delta$ -Werte in ppm nach Zusatz von ca. 0.1 mol  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , bezogen auf **25**.

Tab. 5.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **25**<sup>a)</sup> ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard)

	C-1	C-2	C-3	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21
	dd	65.9	dd	42.9	dd	112.4	s(br)	117.1	s(br)	136.8	t	59.0	—	—	—	—	—	—	—	—
	dd	42.9	dd	65.9	dd	117.1	s(br)	136.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	s(br)	168.9	s(br)	168.9	dd	121.2	d	112.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	d	121.2	d	112.4	dd	112.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	dd	112.4	dd	112.4	dd	112.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	s(br)	117.1	s(br)	117.1	dd	112.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	s(br)	136.8	s(br)	136.8	s(br)	117.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>a)</sup>  $J_{\text{C-1,1-H}} = 159$  Hz;  $J_{\text{C-1,5-H}(\text{O})} = 5$ ;  $J_{\text{C-2,2-H}} = 139$ ;  $J_{\text{C-2,2-H}} = 135$ ;  $J_{\text{C-5,5-H}} = 173$ ;  $J_{\text{C-6,6-H}} = 193$ ;  $J_{\text{C-6,5-H}} = 7$ ;  $J_{\text{C-9,9-H}} = 150$ ;  $J_{\text{C-11,19-H}} = 5$ ;  $J_{\text{C-12,12-H}} = 129$ ;  $J_{\text{C-13,13-H}} = 130$ ;  $J_{\text{C-16,16-H}} = 161$ ;  $J_{\text{C-16,13-H}} = 7$ ;  $J_{\text{C-17,17-H}} = 127$ ;  $J_{\text{C-17,13-H}} = J_{\text{C-17,12-H}} = 8$ ;  $J_{\text{C-18,18-H}} = 126$ ;  $J_{\text{C-18,12-H}} = J_{\text{C-18,13-H}} = 8$ ;  $J_{\text{C-19,19-H}} = 129$ ;  $J_{\text{C-20,21-H}} = 8$ ;  $J_{\text{C-21,21-H}} = 129$ .

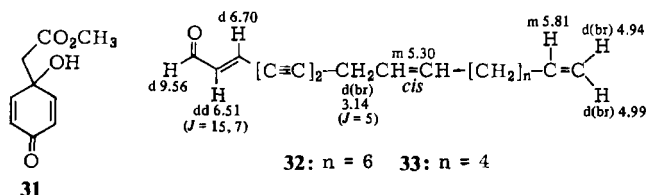
zweiten Esterbindung erfolgt. Diese Eliminierung gelingt glatt mit Diazabicycloundecen in Benzol. Man erhält die Monocarbonsäure **29**, die mit Diazomethan **30** liefert. Vergleicht man die Signallagen der Vinylprotonen bei **25**, **29** und **30**, so folgt daraus eindeutig, daß **25** die angegebene Konstitution besitzen muß. Entsprechend beobachtet man auch eine unterschiedliche Lage der Signale für 19- und 21-H in den Spektren von **26** und **27**. Offen bleibt lediglich die Stereochemie der Dicarbonsäure. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **25** zeigt, daß die Kopplung  $J_{12,13}$  sehr klein ist und in der Dicarbonsäure 4 Hz beträgt. Dies erlaubt zwar gewisse Rückschlüsse auf die Stereochemie, aber keine eindeutige Zuordnung. Die angegebene relative Stellung der Methylgruppen an C-12 und 13 würde am besten mit den NMR-Daten in Einklang stehen. Für eine sichere Entscheidung reichen jedoch die Daten nicht aus, da der 12-Ring zu flexibel ist.

Offen ist auch die Deutung der IR-Bande bei  $1780\text{ cm}^{-1}$ . **25**, das wir Pterophorin nennen möchten, wird in der Pflanze evtl. über die Vorstufe **24** gebildet. Pyrrolderivate vom Typ **25** sind bisher nicht bekannt geworden, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß nur nach basischen *Senecio*-Alkaloiden gesucht worden ist.

**25** haben wir kürzlich auch aus *S. polyanthemoides* isoliert<sup>2)</sup>, die Struktur konnte jedoch erst jetzt geklärt werden.

Weder aus den Wurzeln noch aus den oberirdischen Teilen von *S. latifolius* DC (Sekt. *Paucifolii*) konnten definierte Verbindungen isoliert werden.

Die Wurzeln von *S. deltoides* Less. enthalten das Chinolderivat **31**, das schon aus anderen *Senecio*-Arten isoliert wurde<sup>2)</sup>, sowie zwei nicht trennbare Acetylenaldehyde, denen aufgrund der spektroskopischen Daten die Konstitutionen **32** und **33** zukommen. Die oberirdischen Teile liefern Germacren D (**22**), **31** und 4-Hydroxyzimtsäure-methylester. Auch hier findet man keine Furansesquiterpene wie schon bei einigen anderen Sektionen<sup>2)</sup>.

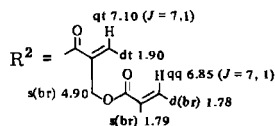
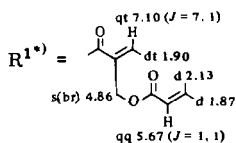
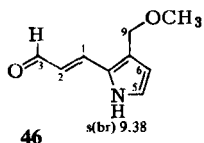
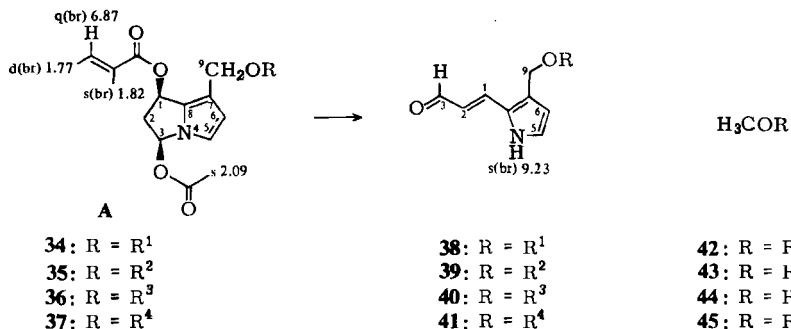


Die Wurzeln von *S. cissampelinus* (DC) Sch. Bip. enthalten Germacren D (**22**) sowie ein komplexes Isomerengemisch der Summenformel  $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_8$ . Die oberirdischen Teile enthalten neben  $\alpha$ -Farnesen das gleiche Gemisch, das durch mehrfache Dünnschichtchromatographie in zwei Paare von Isomeren aufgetrennt werden kann.

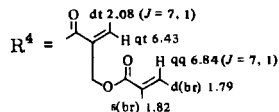
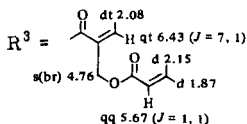
Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten lassen erkennen, daß es sich bei der Isomerie um unterschiedliche Esterreste handelt. Neben Seneciosäure, Tiglinsäure und Essigsäure liegt offenbar ein Acyloxytiglin- bzw. -angelicasäureester vor. Durch die sich dadurch ergebenden Polaritätsunterschiede gelingt offenbar die Auftrennung in zwei Paare.

Um zu prüfen, ob den Estern ein gemeinsamer Grundkörper zugrunde liegt, haben wir die Gemische verseift. Man erhält so nur eine N-Verbindung der Summenformel  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , der nach den spektroskopischen Daten die Struktur **46** zukommen muß. Dieses Ergebnis ist nur vereinbar mit dem Vorliegen von Triestern eines Pyrrolizidinderivates vom Typ A, das bei der Umsetzung mit Alkali in **46** übergeht. Außerdem isoliert man bei der Verseifung nach Veresterung mit Diazomethan die Diester **42** und **43** bzw. **44** und **45**.





\*) Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale für R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> sind die von 42-45; sie stimmen praktisch überein mit denen von 34-41



Mit einer Spur Methylat erhält man aus den Gemischen die Aldehydester 38-41. Demnach kommen den Naturstoffen wahrscheinlich die Konstitutionen 34-37 zu, wobei lediglich die relative Stellung des Acetat-Restes nicht eindeutig zu klären ist, da es nicht gelingt, diese Gruppe selektiv zu entfernen. Da jedoch in allen NMR-Spektren die Lage des Signals für 1- und 3-H gleich ist, muß die Stellung der O-Acetyl-Gruppe zumindest in allen Isomeren die gleiche sein. Biogenetisch ist die angegebene Konstitution wahrscheinlich, da an C-1 bei *Senecio*-Alkaloiden nie Acetat-Reste beobachtet wurden. Die Kopplungen für 1-H und 3-H zeigen, daß die O-Funktionen *cis*-ständig stehen. Die absolute Konfiguration ist jedoch nicht bekannt. Wir möchten die Ester *Senampelin* A-D nennen, sie sind biogenetisch sicher nahe verwandt mit 25 (Tab. 6).

Tab. 6. <sup>1</sup>H-NMR-Signale von 34-41 und 46 (CDCl<sub>3</sub>, δ-Werte in ppm, TMS als innerer Standard)

34-37	J (Hz)	38-41	J (Hz)	46	J (Hz)	
1-H	d 6.08	J <sub>1,2α</sub> = 6	d 7.52	J <sub>1,2</sub> = 15.5	d 7.49	J <sub>1,2</sub> = 15
2α-H	ddd 3.20	J <sub>2α,2β</sub> = 15	dd 6.38	J <sub>2,3</sub> = 8	dd 6.40	J <sub>2,3</sub> = 7.5
2β-H	d(br) 2.58					
3-H	d 6.56	J <sub>2α,3</sub> = 6	d 9.58		d 9.56	
5-H	d 6.85	J <sub>5,6</sub> = 3	dd 7.00	J <sub>5,6</sub> = J <sub>5,NH</sub>	dd 7.00	J <sub>5,6</sub> = J <sub>5,NH</sub> =
6-H	d 6.31		dd 6.39	J <sub>6,NH</sub> = 2.7	dd 6.34	J <sub>6,NH</sub> = 2.7
9-H	d 5.09	J <sub>9,9'</sub> = 12.5	s 5.25		s 4.50	
9'-H	d 5.20					

Überblickt man die bisherigen Untersuchungen über die Inhaltsstoffe der Gattung *Senecio* zusammen mit den hier beschriebenen, so fällt auf, daß die Inhaltsstoffe der Sektion *Rigidi* weitgehend einheitlich sind. Die hier verbreiteten Furanoeremophilane kommen jedoch z. T. auch in anderen Sektionen<sup>2)</sup> sowie in den Nachbargattungen vor. Gegenüber den Inhaltsstoffen der Gattung *Euryops*<sup>8)</sup> sind jedoch die von **16** abgeleiteten Verbindungen vorherrschend, wobei diese möglicherweise aus **14** entstehen. Eine gewisse Sonderstellung nehmen die aus *S. panduriformis* isolierten Benzofurane vom Typ **6** ein, aber auch hier ist eine Bildung aus **16** naheliegend. Diese Verbindungen deuten auf eine Verwandtschaft zur Gattung *Cacalia* hin, wo derartige Substanzen vorherrschen<sup>3,4)</sup>. Offensichtlich ist jedoch das Vorkommen von Furanoeremophilanen nicht für alle Sektionen charakteristisch. Die Verbreitung von Verbindungen vom Typ **25** bzw. **34–37** ist noch offen, so daß über ihre chemotaxonomische Bedeutung noch nichts gesagt werden kann. Zweifellos müssen erheblich mehr Arten der großen Gattung *Senecio* untersucht werden, um die Verhältnisse klarer überblicken zu können.

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

### Experimenteller Teil

UV: Beckman DK 1, in Ether. — IR: Beckman IR 9, in CCl<sub>4</sub> bzw. CHCl<sub>3</sub>. — <sup>1</sup>H-NMR: WH 270, δ-Werte in ppm, TMS als innerer Standard. — MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, 70 eV, Direkteinlaß. — Optische Drehung: Perkin-Elmer Polarimeter, in CHCl<sub>3</sub>. — Die luftgetrockneten zerkleinerten Pflanzenteile<sup>9)</sup> extrahierte man bei Raumtemp. mit Ether/Petrolether (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch Säulenchromatographie an SiO<sub>2</sub> (Akt.-St. II). UV- bzw. DC-analoge Fraktionen wurden zusammengefaßt und durch mehrfache Dünnschichtchromatographie (DC) aufgetrennt (SiO<sub>2</sub> GF 254, Ether/Petrolether (30–60°C) (= E/PE)-Gemische als Laufmittel). Die isolierten Substanzen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität aufgeführt. Die Mengenangaben sind z. T. nach den NMR-Spektren geschätzt, da vielfach nur eine teilweise Trennung durch DC möglich war.

*Senecio panduriformis* Hilliard: Der Extrakt aus 225 g Wurzeln gab, in 20 ml Ether gelöst, beim Stehenlassen bei –20°C gelbgefärbte Kristalle, die nach Umkristallisieren aus CHCl<sub>3</sub>/Ether 50 mg **6** ergaben. Die Mutterlauge gab nach chromatographischer Auftrennung 40 mg **2** (E/PE 1:20), 100 mg **4** (E/PE 1:20), 35 mg **3** (E/PE 1:10), 20 mg **1** (E/PE 1:10), 10 mg **5** (E/PE 1:3), 70 mg **10** (E/PE 1:1), 5 mg **6** (E/PE 1:1) und 100 mg **7** (E/PE 3:1).

700 g oberirdische Teile lieferten 300 mg Germacren D (**22**), 50 mg **13** (E/PE 1:2), 300 mg **14**, 75 mg **15** (E/PE 3:1) und 5 mg **7**.

*Senecio lanceus* Ait.: 100 g Wurzeln lieferten 300 mg **17**, 100 mg **18** und 100 mg **19** (E/PE 1:1). 1 kg oberirdische Teile ergaben 10 mg **22**, 5 mg **23**, 300 mg **17**, 200 mg **18**, 100 mg **19**, 200 mg **20** (E/PE 1:1) und 30 mg **21** (E/PE 1:1).

*Senecio pterophorus* DC: 40 g Wurzeln lieferten Spuren von Tridecapentainen, 2 mg **17** und 4 mg **18**.

300 g oberirdische Teile ergaben 40 mg **22** und 50 mg **25** (E/PE 1:1).

*Senecio latifolius* DC: Die Extrakte aus 70 g Wurzeln bzw. 100 g oberirdischen Teilen lieferten keine definierten Verbindungen.

<sup>8)</sup> F. Bohlmann, Ch. Zdero und M. Grenz, Chem. Ber. **107**, 2730 (1974).

<sup>9)</sup> Frau Dr. O. Hilliard, Botanical Laboratories, Univ. of Natal, danken wir für das Pflanzenmaterial (Herbar-Material ebenda).

*Senecio deltooides* Less: 17 g Wurzeln ergaben 5 mg **31** und 0.3 mg **32** und **33** (E/PE 1:10).

250 g oberirdische Teile lieferten 5 mg **22**, 5 mg 4-Hydroxizimtsäure-methylester und 15 mg **31**.

*Senecio cissampelinus* (DC) Sch. Bip.: 100 g Wurzeln ergaben 30 mg **22** und 30 mg **34**–**37** (E/PE 1:3), mehrfaches Laufenlassen.

400 g oberirdische Teile lieferten 20 mg  $\alpha$ -Farnesen und 30 mg **34**–**37**.

**3 $\beta$ -Acetoxycacalohastin (3)**: Farbloses Öl. – IR: OAc 1745, 1245; C=C 3050, 1645; Aromat 1605, 1577, 1485, 1460, 1395, 1373, 1345, 1315, 1113  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+ m/e = 300.136$  (90%) (ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$  300.136); –  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  257 (31); – OAc 241 (85); – AcOH 240 (91); 240 –  $\text{CH}_3$  225 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+49.5} \quad \frac{578}{+53} \quad \frac{546 \text{ nm}}{+67^\circ} \quad (c = 3.5)$$

**Isomaturinin (5)**: Gelbgefärbtes Öl. – IR: CHO 2750, 1700; Aromat 1555, 1470, 1370  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+ m/e = 254.094$  (100%) (ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$  254.094); –  $\text{CH}_3$  239 (81); –  $\text{CHO}$  229 (33).

**13-Dehydromaturin (6)**: Gelbe Kristalle aus  $\text{CHCl}_3$ /Ether, Schmp. 134°C. – UV:  $\lambda_{\text{max}} = 365, 247.5 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 8500, 35300$ ). – IR: CHO 2750, 1680; Aromat 1555, 1500, 1350, 1015  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+ m/e = 268.074$  (100%) (ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$  268.074); – H 267 (42); – OH 251 (50); – CO 240 (17); – CHO 239 (18).

10 mg **6** in 2 ml Methanol versetzte man mit 10 mg  $\text{NaBH}_4$ . Nach 5 min zersetzte man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nahm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und erwärmte den Eindampfrückstand 30 min mit 0.5 ml Acetanhydrid und 0.1 ml Pyridin auf 70°C. Nach DC (E/PE 1:3) erhielt man 8 mg **8**, gelbe Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 127°C. – IR: OAc 1750, 1240; Aromat 1610, 1515, 1467, 1373, 1355, 1270, 1190, 1175, 1135, 1110, 1097, 1070  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+ m/e = 328.131$  (87%) (ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$  328.131); –  $\text{OCH}_3$  297 (100); 297 – AcOH 237 (31);  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  43 (30).

10 mg **6** in 3 ml absol. Ether versetzte man mit 10 mg  $\text{LiAlH}_4$  und nach 5 min mit Methanol/Ether und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Man nahm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und acetylierte den Eindampfrückstand mit Acetanhydrid/Pyridin (30 min, 70°C). Nach DC (E/PE 1:1) erhielt man 10 mg **9**, gelbe Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 144°C (Lit.<sup>3</sup> 144°C). – MS:  $M^+ m/e = 356$  (67%); – AcOH 296 (100);  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  43 (74).

**Maturin-acetat (10)**: Gelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 89°C. – UV:  $\lambda_{\text{max}} = 357, 248 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 8200, 25600$ ). – IR: OAc 1745, 1230; CHO 2760, 1690  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+ m/e = 312.100$  (100%) (ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$  312.101); –  $\text{CH}_3$  297 (5); –  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  269 (24); – AcOH 262 (71).

**6 $\beta$ -Isobutyryloxy-1 $\alpha$ -senecioyloxy-10 $\alpha$ H-furanoeremophil-9-on (13)**: Farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 128°C. – IR:  $\text{CO}_2\text{R}$  1740;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1725, 1655;  $\alpha$ -Furanketon 1705, 1545  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+ m/e = 416.220$  (1%) (ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_6$  416.219); –  $\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  333(4); – OSen317(11); – HOSen316(1); 316 –  $\text{O}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  246(35); 316 –  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{H}$  228 (80);  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCO}^+$  83 (100);  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$  71 (51).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-103} \quad \frac{578}{-110} \quad \frac{546}{-133} \quad \frac{436}{-335} \quad \frac{365 \text{ nm}}{-1429^\circ} \quad (c = 0.53)$$

**2 $\beta$ -Hydroxy-6 $\beta$ -isobutyryloxy-1 $\alpha$ -senecioyloxy-10 $\alpha$ H-furanoeremophil-9-on (15)**: Farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 90°C. – IR: OH 3500;  $\text{CO}_2\text{R}$  1740;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1710, 1655;  $\text{C}=\text{O}$  1705  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+ m/e = 432.215$  (9%) (ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_7$  432.215); –  $\text{H}_2\text{O}$  414 (2); –  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$  361 (2); – OSen 333 (15); – SenOH 332 (6); 332 –  $\text{O}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  262 (10); 332 –  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{H}$  244 (38);  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCO}^+$  83 (100);  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$  71 (25).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-92} \quad \frac{578}{-97.5} \quad \frac{546}{-118} \quad \frac{436}{-303} \quad \frac{365 \text{ nm}}{-1227^\circ} \quad (c = 0.94)$$

*6β-Senecioyloxy-1,10-dehydrofuranoteremophil-9-on* (**19**): Farbloses, nicht völlig frei von 17 erhaltenes Öl. – IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1725, 1650; C=CCO 1680, 1620 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> m/e = 328.167 (1%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> 328.167); – O=C=CHC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> 246 (28); – (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CHCO<sub>2</sub>H 228 (100).

*6β-Propionyloxy-1,10-dehydrofuranoteremophil-9-on* (**20**): Farblose Kristalle aus Ether/Petrol-ether, Schmp. 96°C. – IR: CO<sub>2</sub>R 1740, 1180; C=CCO 1680, 1630; Furan 1600, 1520 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> m/e = 302.153 (0.5%) (ber. für C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> 302.152); – O=C=CHCH<sub>3</sub> 246 (24); – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H 228 (100); 228 – <sup>•</sup>CH<sub>3</sub> 213 (63); C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup> 57 (46).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-61} \frac{578}{-64} \frac{546}{-71.5} \frac{436 \text{ nm}}{-72^\circ} \quad (c = 0.4)$$

*6β-Hydroxy-1,10-dehydrofuranoteremophil-9-on* (**21**): Zähes, farbloses Öl. – IR: OH 3610; C=CCO 1677, 1625; Furan 1570, 1530 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> m/e = 246.126 (100%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> 246.126); – <sup>•</sup>CH<sub>3</sub> 231 (12); – H<sub>2</sub>O 228 (6).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-65} \frac{578}{-68} \frac{546}{-77.5} \frac{436 \text{ nm}}{-107^\circ} \quad (c = 1.1)$$

*10βH-Furanoteremophil-6,9-dion* (**23**): Zähes, farbloses Öl, Sdp. 140°C (Badtemp.)/0.1 Torr. – IR: C=O 1690; Furan 1600, 1535 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> m/e = 246.125 (100%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> 246.126).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+10} \frac{578}{+10} \frac{546}{+13.5} \frac{436 \text{ nm}}{+45.5^\circ} \quad (c = 0.7)$$

*Pterophorin* (**25**): Zähes, farbloses Öl. – IR: C=O 1780, 1750, 1732 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> m/e = 389.147 (2%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>7</sub> 389.147); C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sup>+</sup> 105.057 (ber. 105.058).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+27} \frac{578}{+28.5} \frac{546}{+32} \frac{436 \text{ nm}}{+47^\circ} \quad (c = 4.6)$$

40 mg **25** in 2 ml absol. Methanol versetzte man bei Raumtemp. mit 1 ml 0.5 N NaOCH<sub>3</sub>. Nach 10 min gab man Wasser zu, extrahierte mit Ether den Neutralteil, säuerte die wäßrige Phase an und nahm in Ether den sauren Anteil auf. Der Neutralteil lieferte nach DC (E/PE 1:3) 15 mg **28**, farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 79°C. – UV: λ<sub>max</sub> = 324.5 nm (ε = 26800). – IR: NH 3475, 3340; C=CCO<sub>2</sub>R 1690, 1615, 970 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> m/e = 195.0895 (69%) (ber. für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> 195.0895); – <sup>•</sup>CH<sub>3</sub> 180 (40); – <sup>•</sup>OCH<sub>3</sub> 164 (36); – CH<sub>3</sub>OH 163 (29); 164 – CO 136 (49); 164 – CH<sub>3</sub>OH 132 (41); 136 – CH<sub>3</sub>OH 104 (100).

Der saure Anteil (**26**) wurde mit Diazomethan verestert. Nach DC (E/PE 1:3) erhielt man 18 mg **27**, farbloses Öl. – IR: CO<sub>2</sub>R 1750; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1630 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> m/e –; – <sup>•</sup>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 227.128 (9%) (ber. für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub> 227.129); 227 – <sup>•</sup>CH<sub>3</sub> 212 (7); 227 – CH<sub>2</sub>=C=O 185 (37); 185 – HOCH<sub>3</sub> 153 (77); CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup> 43 (100).

20 mg **25** in 1 ml absol. Benzol erwärmte man 1 h mit 10 mg Diazabicycloundecen auf 60°C. Die neutralgewaschene Lösung ergab nach Eindampfen **29**, das mit Diazomethan verestert wurde. Nach DC (E/PE 1:3) erhielt man 15 mg **30**, gelbgefärbtes Öl. – UV: λ<sub>max</sub> = 286 nm. – IR: C=O 1750, 1720; C=C 1685, 1525 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> m/e = 403.162 (7%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>7</sub> 403.163); – AcOH 343 (2); – H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>CC(=CH<sub>2</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)(OAc)CO<sub>2</sub> 132 (100) (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO); 132 – CO 104 (52); H<sub>3</sub>CCO<sup>+</sup> 43 (95).

*2t,9c,17-Octadecatrien-4,6-diin-1-al* und *2t,9c,15-Hexadecatrien-4,6-diin-1-al* (**32** und **33**): Nicht getrenntes farbloses Öl. – UV: λ<sub>max</sub> = 311, 292, 265, 226 nm. – IR: CHO 2750, 1688; C≡C 2230; trans-C=C 1600, 957; CH=CH<sub>2</sub> 1645, 915 cm<sup>-1</sup>.

Das Gemisch reduzierte man in 0.5 ml Methanol mit 3 mg  $\text{NaBH}_4$  und erhielt nach DC (E/PE 1:3) 0.5 mg der entsprechenden Alkohole. – UV:  $\lambda_{\text{max}} = 283, 267, 253 \text{ nm}$ . – IR: OH  $3620 \text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+ m/e = 256.183$  und  $228.150$  (ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$  256.183 und für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$  228.151).

*Senampelin A und B* (**34** und **35**): Zähes, farbloses Öl. – IR: OAc 1750;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720,  $1650 \text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+ m/e = 473.204$  (4%) (ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_8$  473.205); –  $^-\text{OCC}_4\text{H}_7$  374 (5); –  $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OSen})=\text{CHCH}_3$  275 (32);  $^+\text{O}\equiv\text{CC}(\text{OSen})=\text{CHCH}_3$  181 (65);  $\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}^+$  134 (38);  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}^+$  133 (42);  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$  117 (28); 134 – CO 106 (35);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

*Senampelin C und D* (**36** und **37**): Zähes, farbloses Öl. – IR: OAc 1750;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720,  $1650 \text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+ m/e = 473.205$  (3%) (ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_8$  473.205) (Fragmente wie bei **34/35**).

Je 10 mg **34/35** bzw. **36/37** in 1 ml Methanol versetzte man bei Raumtemp. mit 50 mg KOH in 0.5 ml Wasser. Nach 3 min gab man Wasser zu und nahm in Ether auf. Nach DC (E/PE 1:3) des Eindampfrückstandes erhielt man jeweils 3 mg **46**, gelbe Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp.  $84^\circ\text{C}$ . – UV:  $\lambda_{\text{max}} = 336.5 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 25900$ ). – IR:  $\text{C}=\text{CCHO}$  2740, 1660, 1613; NH 3490,  $3330 \text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+ m/e = 165.078$  (57%) (ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$  165.079).

Die alkalische Phase lieferte nach dem Ansäuern ein Gemisch von Säuren, die mit Diazomethan verestert wurden. Nach DC (E/PE 1:3) erhielt man je 3 mg der Diesterpaare **42/43** bzw. **44/45**, die nicht weiter getrennt werden konnten.

IR (**42–45**):  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1725,  $1650 \text{ cm}^{-1}$ . – MS (**44/45**):  $M^+ m/e = 212.105$  (5%) (ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$  212.105); –  $\text{CH}_3\text{OH}$  180 (15); –  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  129 (17);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100) (MS von **42/43** praktisch identisch).

20 mg **34/35** löste man in 2 ml Methanol und versetzte nach Zugabe von Phenolphthalein bei  $0^\circ\text{C}$  mit 0.5 mg Natrium in 0.5 ml Methanol. Nach ca. 5 min bei Raumtemp. war die Lösung neutral und wurde sofort in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingegossen. Nach Aufnehmen in Ether reinigte man durch DC (E/PE 1:3) und erhielt 7 mg **38/39**, gelbgefärbtes Öl. – IR:  $\text{C}=\text{CCHO}$  2740, 1660, 1625;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$   $1715 \text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+ m/e = 331.141$  (6%) (ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_5$  331.142); –  $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}_4\text{H}_7)=\text{CHCH}_3$  133 (27);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

Analag lieferten 20 mg **36/37** 7 mg **40/41**, gelbgefärbtes Öl. – IR:  $\text{C}=\text{CCHO}$  2740, 1660, 1615;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$   $1715 \text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $M^+ m/e = 331.14$  (5%) (ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_5$  331.142).

[194/76]