

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 144<sup>1)</sup>

## Über ein dimeres Furanoeremophilan und neue Cacalohastin-Derivate aus *Senecio crispus* Thunb. und *Senecio macrospermus* DC

Ferdinand Bohlmann\* und Christa Zdero

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

Eingegangen am 27. Dezember 1977

Die südafrikanischen *Senecio*-Arten, *Senecio crispus* und *S. macrospermus*, enthalten neben bereits bekannten Verbindungen neue Cacalohastin-Derivate, deren Konstitutionen durch spektroskopische Methoden geklärt werden. *S. crispus* liefert das dimere Sesquiterpen **13** und den Diester **4**, während aus *S. macrospermus* der Diester **7**, der Hydroxyester **6**, der Dehydrocacalohastinester **10** und der Alkohol **11** isoliert werden. Die stereochemischen Probleme werden durch intensive NMR-spektroskopische Untersuchungen geklärt.

Naturally Occurring Terpene Derivatives, 144<sup>1)</sup>

On a Dimeric Furanoeremophilane and New Cacalohastin Derivatives from *Senecio crispus* Thunb. and *Senecio macrospermus* DC

The South African *Senecio* species, *Senecio crispus* and *S. macrospermus*, contain besides already known compounds new cacalohastin derivatives. Their structures are elucidated by spectroscopic methods. *S. crispus* affords the dimeric sesquiterpene **13** and the diester **4**, while from *S. macrospermus* the diester **7**, the hydroxy ester **6**, the dehydrocacalohastin ester **10**, and the alcohol **11** are isolated. The stereochemical problems are elucidated by intensive NMR spectroscopic investigations.

Aus der großen Gattung *Senecio* (Tribus *Senecioneae*, Fam. *Compositae*) sind bereits zahlreiche Vertreter auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Neben Pyrrolizidin-Alkaloiden<sup>2)</sup> findet man vor allem Furanoeremophilane<sup>3)</sup>. Auch die in Südafrika heimischen Arten, *S. crispus* und *S. macrospermus*, enthalten derartige Verbindungen.

Die oberirdischen Teile von *S. crispus* liefern die bereits früher isolierten Cacalohastin-Derivate **1**–**3**, **8** und **9**. Auch die Wurzeln enthalten **1**, **2**, **8** und Angelicasäure. Daneben isoliert man eine optisch aktive, kristallisierte Verbindung mit der Summenformel C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>. Im Massenspektrum beobachtet man starke Fragmente bei  $m/e = 255, 240, 239, 238, 226, 225$  und  $223$ , was darauf hindeutet, daß ein dimeres Sesquiterpen vorliegt.

<sup>1)</sup> 143. Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, *Phytochemistry* **17**, 1161 (1978).

<sup>2)</sup> D. J. Robins, *Compos. Newsletter* **5**, 1 (1977).

<sup>3)</sup> F. Bohlmann, K. H. Knoll, C. Zdero, P. K. Mahanta, M. Grenz, A. Suwita, D. Ehlers, N. Le Van, W. R. Abraham und A. A. Natu, *Phytochemistry* **16**, 965 (1977) (dort weitere Lit.).

Auch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stützt diese Vermutung. Man erkennt klar zwei Methoxylsingulets sowie fünf weitere Methylsignale. Partiiell sind die NMR-Signale weitgehend denen von **1** und **8** analog. Man beobachtet jedoch nur ein Quartett für ein  $\alpha$ -Furanproton, und es fehlt ein Methylsignal, so daß anzunehmen ist, daß die beiden Sesquiterpen-Teile über eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe an C-12 verknüpft sind. Entsprechend beobachtet man ein verbreitertes Singulett bei  $\delta = 5.02$  ( $\text{CDCl}_3$ ). Das Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  zeigt jedoch nur wenig klare Kopplungen, so daß die Frage der Verknüpfungsstellen nicht ohne weiteres zu beantworten ist. Erst in Deuteriobenzol bei  $77^\circ\text{C}$  wird das Spektrum sehr viel schärfer. Vor allem wird das verbreiterte Singulett zu einem Quartett, das, wie Doppelresonanzexperimente zeigen, mit einem jetzt erkennbaren Methyltriplett koppelt. Dieses Methylsignal kann nach seiner chemischen Verschiebung nur dem C-13 des Cacalohastin-Teils zugeordnet werden, vor allem, wenn man die Verschiebungen nach  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Zusatz berücksichtigt. Auch weitere Entkopplungsexperimente stützen diese Annahme. Wie erwähnt, fehlt eine Methylgruppe. Daß es sich hierbei um das C-14 des Dehydrocacalohastins handelt, zeigt die folgende Entkopplung. Einstrahlung auf das Signal bei  $\delta = 2.88$  führt zur Entkopplung der Signale bei 7.21 und 8.28, die zweifellos dem 3- bzw. 1-H des Dehydrocacalohastin-Teils zuzuordnen sind. Damit dürfte gesichert sein, daß die Methylgruppe an C-6 in eine Methylengruppe umgewandelt sein muß, da das Signal bei 2.48 wegen

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **1**, **8** und **13** (270 MHz, TMS als innerer Standard,  $\delta$ -Werte)

	<b>1</b> <sup>a)</sup> ( $\text{CDCl}_3$ )		<b>8</b> ( $\text{CDCl}_3$ )		<b>13</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , $77^\circ\text{C}$ )		$\Delta$ <sup>b)</sup> ( $\text{CDCl}_3$ )	
1-H	—	—	d(br) 8.20	—	ddq 8.52	—	d(br) 8.28	0.06
2-H	—	—	dd 7.27	—	dd 7.15	—	dd 7.29	0
3-H	—	—	d(br) 7.18	—	ddq 7.13	—	d(br) 7.21	0
12-H	—	—	q 7.40	—	q 7.01	—	q 7.43	0
13-H	—	—	d 2.48	—	d 2.09	—	d 2.32	0
14-H	—	—	s 3.11	—	q 4.92	—	s(br) 5.02 <sup>c)</sup>	0.02
15-H	—	—	s(br) 2.96	—	s(br) 2.83	—	s(br) 2.88	0
1'-H	dd	6.01	—	—	dd 7.12	—	dd 6.83	0.08
2'-H	ddd	5.90	—	—	dddd 5.77	—	ddd 5.84	0
3' <sub>1</sub> -H	ddd	2.52	—	—	dddd 2.47	—	dddd 2.51	0
3' <sub>2</sub> -H	ddd	2.21	—	—	ddd 2.05	—	ddd 2.19	0
4'-H	dq(br)	3.23	—	—	dddq 3.10	—	dq(br) 3.12	0
12'-H	q	7.28	—	—	—	—	—	—
13'-H	d	2.37	—	—	t 1.99	—	s(br) 2.14	0
14'-H	s	2.52	—	—	s 2.32	—	s(br) 2.48	0
15'-H	d	1.08	—	—	d 1.09	—	d 1.04	0
9-OCH <sub>3</sub>	—	—	s 4.21	—	s 4.13	—	s 4.29	0.09
9'-OCH <sub>3</sub>	s	4.05	—	—	s 3.63	—	s 3.67	0.13

<sup>a)</sup> Die Bezifferung der H-Atome entspricht in dieser Tabelle Formel **13**.

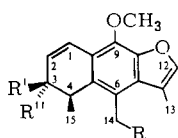
<sup>b)</sup>  $\Delta$ -Werte nach Zusatz von ca. 0.5 Äquivalenten  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .

<sup>c)</sup> Halbwertsbreite  $\approx$  6 Hz.

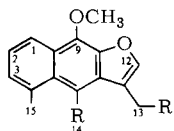
$J$  (Hz) **13**: 1,2 = 8.5; 1,3 = 0.7; 1,15 = 0.7; 2,3 = 7; 3,15 = 1; 14,13 = 1; 1',2' = 9.5; 1',3' = 3; 2',3'<sub>1</sub> = 2.5; 2',3'<sub>2</sub> = 6.5; 2',4' = 1; 3'<sub>1</sub>,3'<sub>2</sub> = 17; 3'<sub>1</sub>,4' = 6; 4',15' = 7.5.

der chemischen Verschiebung nicht für diese Methylgruppe in Betracht kommt. Alle Signale sind somit gut vereinbar mit der Konstitution **13** (s. Tab. 1).

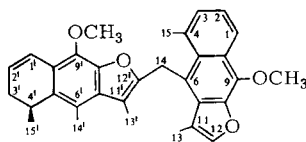
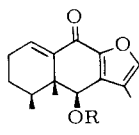
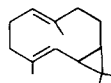
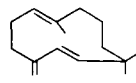
Modell-Betrachtungen zeigen, daß zweifellos die freie Drehbarkeit eingeengt ist. Entsprechend beobachtet man erst bei höherer Temperatur scharfe NMR-Signale, besonders für 14-H. Obwohl Phenolethersauerstoffe nur sehr schwach mit  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  komplexieren, sind sie hier für die Stütze der Konstitution sehr wertvoll. Die beobachteten Verschiebungen sind gut mit den zu erwartenden vereinbar. Die etwas stärkere Verschiebung der 9'- $\text{OCH}_3$ -Gruppen dürfte auf einen geringfügigen Unterschied in der Elektronendichte zurückzuführen sein (Naphthofuran- und Dihydronaphthofuran- $\text{OCH}_3$ ). Bemerkenswert sind auch die chemischen Verschiebungen der Methylsignale, wenn man sie mit denen von **1** und **8** vergleicht. Wie Modell-Betrachtungen zeigen, gelangen die 9'- $\text{OCH}_3$ -, die 11'-, die 11- und die 4-Methyl-Gruppen jeweils in den Deshielding-Bereich des zweiten aromatischen Systems. **13** wird vermutlich durch Kondensation eines an C-14 substituierten Dehydrocalohastins mit **1** gebildet. Derartige Verbindungstypen sind offenbar noch nicht bekannt. Über ihre Verbreitung können erst weitere Untersuchungen von Vertretern der Tribus *Senecioneae* Auskunft geben.



	1 <sup>4)</sup>	2 <sup>5)</sup>	3 <sup>3)</sup>	4	5 <sup>3)</sup>	6	7
R	H	H	OAng <sup>*)</sup>	OAng	OAng	OAng	OAng
R'	H	OAc	H	OAc	H	OH	H
R''	H	H	H	H	OH	H	OAng



	8 <sup>4)</sup>	9 <sup>6)</sup>	10	11	12 <sup>7)</sup>
R	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{OAng}$	$\text{CH}_2\text{OH}$	CHO
R'	H	OAc	H	H	H

**13****14**: R = iBu<sup>\*) 8)</sup>**15**: R = Ang<sup>8)</sup>**16**<sup>9)</sup>**17**<sup>10)</sup>

\*) Ang = Angeloyl, iBu = Isobutyryl

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

<sup>5)</sup> F. Bohlmann, C. Zdero und M. Grenz, *Chem. Ber.* **110**, 474 (1977).

<sup>6)</sup> F. Bohlmann und C. Zdero, *Phytochemistry* **17**, 565 (1978).

<sup>7)</sup> J. Correa und J. Romo, *Tetrahedron* **22**, 685 (1966).

<sup>8)</sup> J. Harmatha, Z. Samek, L. Novotny, V. Herout und F. Sorm, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **34**, 1739 (1969).

<sup>9)</sup> K. Nishimura, N. Shinoda und Y. Hirose, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3097.

<sup>10)</sup> F. Bohlmann, C. Zdero und M. Grenz, *Chem. Ber.* **107**, 3928 (1974).

Neben **13** isoliert man noch einen Diester, dem nach den spektroskopischen Daten die Konstitution **4** zukommen muß (s. Tab. 2). Die Stereochemie an C-3 wird weiter unten diskutiert.

Die oberirdischen Teile von *Senecio macrospermus* enthalten Bicyclogermacren (**16**), **3** und drei weitere Cacalohastin-Derivate, von denen eines identisch ist mit einem bereits früher aus *Senecio othonnae* Bieb. isolierten 14-(Angeloyloxy)cacalohastin-3-ol<sup>3)</sup>. Eine zweite Verbindung ist offensichtlich der 3-epimere Alkohol. Eingehende <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß es sich hierbei um das 3 $\beta$ -Hydroxy-Derivat handeln muß (s. Tab. 2). Demnach ist der früher isolierte Alkohol das  $\alpha$ -Epimere **5**. Modell-Betrachtungen zeigen, daß bei **5** und **6** die Konformationen etwas verschieden sein dürften. Bei **5** ist der Cyclohexadien-Teil praktisch eben, da der Winkel zwischen 3 $\beta$ - und 4 $\alpha$ -H nahezu 90° betragen muß. Entsprechend gelangt das 4 $\alpha$ -H stärker in den Deshielding-Bereich der OH-Gruppe und das 1-H in den der OCH<sub>3</sub>-Gruppe. Umgekehrt wird bei **6** die 4-CH<sub>3</sub>-Gruppe stärker entschirmt. Das gilt auch für das 3 $\alpha$ -H, das in den Deshielding-Bereich des aromatischen Ringes gelangt. Bei dem dritten Derivat handelt es sich um das Acetat **4**, das bereits oben erwähnt wurde. Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale zeigen, daß auch hier die O-Funktion an C-3  $\beta$ -ständig angeordnet sein muß (s. Tab. 2).

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **2**, **4**–**7**, **10** und **11** (270 MHz, TMS als innerer Standard; CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel)

	2	4	5	6	7	10	11
1-H	dd 6.88	dd 6.91	d 7.14	dd 6.84	d 7.22	m 8.31 <sup>a)</sup>	m 8.30 <sup>a)</sup>
2-H	ddd 5.67	ddd 5.71	ddd 6.13	ddd 5.78	ddd 6.13	m 7.34 <sup>a)</sup>	m 7.34 <sup>a)</sup>
3 $\alpha$ -H	ddd 5.79	ddd 5.82	—	d(br) 4.86	—		
3 $\beta$ -H	—	—	dd 4.12	—	dd 5.29		
4 $\alpha$ -H	ddq 3.48	ddq 3.55	q(br) 3.62	ddq 3.42	q(br) 3.59	—	—
12-H	q 7.30	q 7.37	q 7.38	q 7.37	q 7.40	q 7.51	q 7.51
13-H	d 2.37	d 2.33	d 2.35	d 2.33	d 2.34	d 2.44	d 2.58
14-H	s 2.50	d 5.47	d 5.53	ABq 5.45	d 5.52	s 5.90	s(br) 5.44
14'-H		d 5.39	d 5.46		d 5.41		
15-H	d 1.07	d 1.13	d 1.07	d 1.14	d 1.16	s 2.95	s 3.14
OCH <sub>3</sub>	s 4.05	s 4.15	s 4.18	s 4.05	s 4.18	s 4.35	s 4.31
3-OCOR	s 2.18	s 2.16	—	—	q(br) 5.91	—	—
					d(br) 1.70		
					s(br) 1.71		
14-OAng	—	qq 6.08	qq 6.06	qq 6.07	qq 6.05	qq 6.10	—
		dq 1.96	dq 1.96	dq 1.96	dq 1.94	dq 1.98	
		dq 1.87	dq 1.85	dq 1.86	dq 1.83	dq 1.90	

<sup>a)</sup> Signale nicht 1. Ordnung interpretierbar.

J(Hz) (**4**, **6**): 1,2 = 10; 1,3 $\alpha$  = 3; 2,3 $\alpha$  = 1.5; 2,4 $\alpha$  = 1.5; 3 $\alpha$ ,4 $\alpha$  = 6; 4 $\alpha$ ,15 = 7; 12,13 = 1.5; (**5**, **7**): 1,2 = 9.5; 2,3 $\beta$  = 6; 2,4 $\alpha$  = 1; 4 $\alpha$ ,15 = 7; 12,13 = 1.5; OAng: 3',4' = 7; 3',5' = 4',5' = 1.5.

Die Wurzeln enthalten **17**, **3**, **14** und **15** sowie das Angelicat **10**, das schon bei der Dünnschichtchromatographie teilweise zu **11** hydrolysiert wird. **11** kommt allerdings sehr wahrscheinlich auch als Naturstoff vor, da es schon in den polaren Rohfraktionen der

Säulenchromatographie NMR-spektroskopisch zu erkennen ist. Die Mangandioxid-Oxidation liefert den bereits bekannten Aldehyd **12**<sup>7)</sup>. Somit sind die Konstitutionen von **10** und **11** gesichert. Schließlich isoliert man noch das Diangelicat **7**, dessen Konstitution und Konfiguration an C-3 klar aus den NMR-Daten zu entnehmen ist (s. Tab. 2). Entsprechend sind die Kopplungskonstanten für 1 bis 4-H identisch mit denen von **5**. Bemerkenswert ist der deutliche Unterschied in den chemischen Verschiebungen für die beiden Angelicaester-Reste. Beim 3-Angeloyloxy-Rest werden die Signale für das  $\alpha$ -Methyl- und das  $\beta$ -Proton beträchtlich zu höheren Feldern verschoben, was wahrscheinlich auf den Shielding-Effekt des Aromaten-Systems zurückgeführt werden muß. Die CD-Kurven von **1**, **4**, **6** und **13** sind sehr ähnlich, so daß angenommen werden darf, daß die Konfiguration an C-4 bzw. C-4' gleich ist.

Die Inhaltsstoffe der beiden untersuchten *Senecio*-Arten, die in der Flora Capensis in die Sektion *Plantaginei* eingeordnet werden, deuten an, daß diese Arten eventuell in die postulierte „*Cacaloide*“-Gruppe der Tribus *Senecioneae* einzuordnen sind (vgl. Lit.<sup>11)</sup>), für die Cacalol- und Cacalohastin-Derivate charakteristisch zu sein scheinen. Neben den Vertretern der Gattung *Cacalia* gibt es inzwischen mehrere *Senecio*-Arten, die derartige Sesquiterpene enthalten<sup>3, 5, 12)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herr Dr. J. Rourke, Botanic Gardens Kirstenbosch, und Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal, für die Identifizierung des Pflanzenmaterials.

## Experimenteller Teil

UV: Beckman DK 1 (Ether); IR: Beckman IR 9 (CCl<sub>4</sub>); <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WH 270,  $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard; MS: Varian-MAT 711, Direktleinlaß, 70 eV; Optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl<sub>3</sub>; CD-Messungen (Ether): Dichrograph R. J. Mark III.

Die lufttrockenen, zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether/Petrolether (30–60 °C) (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch Säulenchromatographie (SC) (SiO<sub>2</sub>, Akt.-St. II), wobei die Extrakte der oberirdischen Teile vorher durch Digerieren mit Methanol von gesättigten Kohlenwasserstoffen befreit wurden. Die bei der SC erhaltenen Fraktionen wurden durch qualitative DC verglichen, analoge Fraktionen vereinigt und diese durch mehrfache präparative DC (SiO<sub>2</sub>, GF 254) weiter getrennt. Als Laufmittel dienten Ether/Petrolether-Gemische. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren mit denen von authent. Material. Die Mengenangaben sind z. T. aus den NMR-Spektren der Mischfraktionen abgeschätzt, da häufig eine vollständige Trennung komplexer Gemische nicht möglich war.

*Senecio crispus* Thunb. (im März 1977 auf dem Tafelberg bei Kapstadt gesammelt, Herbar Nr. 77/333): Der Extrakt aus 85 g Wurzeln ergab 50 mg **1**, 100 mg **8**, 20 mg **2**, 20 mg Angelicasäure, 5 mg **4** (Ether/Petrolether 1:3) und 25 mg **13** (Ether/Petrolether 1:3). 150 g oberirdische Teile lieferten ca. 1 g **1**, 50 mg **8**, 200 mg **3**, 400 mg **2** und 100 mg **9**.

*Senecio macrospermus* DC (im Februar 1977 am Sani-Paß in Natal gesammelt, Herbar Nr. 77/258): 205 g Wurzeln ergaben 5 mg **17**, 25 mg **3**, 7 mg **10** (Ether/Petrolether 1:3), 20 mg **7** (Ether/Petrolether 1:2), ca. 300 mg **14**, 50 mg **15** und 50 mg **11** (Ether/Petrolether 1:1). 170 g oberirdische Teile lieferten ca. 150 mg **16**, 30 mg **3**, 100 mg **4**, 1,6 g **6** (Ether/Petrolether 1:1) und 500 mg **5**.

<sup>11)</sup> C. Jeffrey, P. Halliday, M. Wilmot-Dear und S. W. Jones, Kew Bull. **32**, 45 (1977).

<sup>12)</sup> F. Bohlmann und C. Zdero, Phytochemistry **17** (im Druck) (1978).

*3β-Acetoxy-14-(angeloyloxy)cacalohastin (4)*: Farbloses Öl. – UV:  $\lambda_{\max} = 288 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 4050$ ). – IR: OAc 1745, 1240; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650; Benzofuran 1610, 1570 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> *m/e* = 398.173 (23%) (ber. für C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> 398.173); – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 298 (18); 298 – \*CH<sub>3</sub> 283 (80); 298 – \*OAc 239 (100); 285 – H<sub>2</sub>C=C=O 241 (68); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (14); 83 – CO 55 (23); H<sub>3</sub>CCO<sup>+</sup> 43 (14). – CD-Maxima: 288 nm ( $\Delta\epsilon = +11.3$ ), 244 nm ( $\Delta\epsilon = -9.0$ ).

*14-(Angeloyloxy)cacalohastin-3β-ol (6)*: Farbloses Öl. – UV:  $\lambda_{\max} = 287 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 3900$ ). – IR: OH 3620; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650; Benzofuran 1635, 1610, 1570 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> *m/e* = 356.175 (31%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> 356.175); – H<sub>2</sub>O 338 (5); – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 256 (100); 256 – \*CH<sub>3</sub> 241 (35); 256 – CO 228 (75); 228 – \*CH<sub>3</sub> 213 (70); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (47); 83 – CO 55 (65).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} c = \frac{589}{+96} \quad \frac{578}{+102} \quad \frac{546}{+123} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+276^{\circ}} \quad (c = 6.0)$$

CD-Maxima: 285 nm ( $\Delta\epsilon = +8.35$ ), 250 nm ( $\Delta\epsilon = -8.35$ ).

*3α,14-Bis(angeloyloxy)cacalohastin (7)*: Farbloses Öl. – IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1710, 1650, 1635; Benzofuran 1610, 1560 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> *m/e* = 438.204 (1%) (ber. für C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> 438.204); – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 338 (10); 338 – \*OCOC<sub>4</sub>H<sub>7</sub> 239 (100); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (51).

*14-(Angeloyloxy)dehydrocacalohastin (10)*: Gelbliches Öl, sehr leicht durch Hydrolyse in **11** übergehend (z. T. schon bei der DC). – IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1715, 1650; Benzofuran 1600, 1520 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> *m/e* = 338.152 (20%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> 338.152); – \*OCOC<sub>4</sub>H<sub>7</sub> 239 (100); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (5).

*Dehydrocacalohastin-14-ol (11)*: Gelbliche Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 222°C. – IR: OH 3600; Benzofuran 1600, 1525 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> *m/e* = 256.111 (100%) (ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> 256.111); – \*CH<sub>3</sub> 241 (36); – CO 228 (43).

2 mg **11** in 2 ml Ether rührte man 1 h mit 50 mg MnO<sub>2</sub>. Nach DC (Ether/Petrolether, 1:3) erhielt man 1 mg **12**, identisch mit authent. Material.

*12-(Dehydrocacalohastin-14-yl)cacalohastin (13)*: Gelbgefärbte Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 175°C. – UV:  $\lambda_{\max} = 350, 323, 290, 250, 245 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 10700, 15000, 27900, 65000, 63500$ ). – IR: Benzofuran 1635, 1610, 1510 cm<sup>-1</sup>. – MS: M<sup>+</sup> *m/e* = 480.230 (100%) (ber. für C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> 480.230); – \*CH<sub>3</sub> 465 (12); – C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub> 255 (26); – C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 240 (21); 240 – H 239 (32); 240 – 2H 238 (38); 255 – \*CHO 226 (20); 240 – \*CH<sub>3</sub> 225 (24); 238 – \*CH<sub>3</sub> 223 (40).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} c = \frac{589}{+91.7} \quad \frac{578}{+98.0} \quad \frac{546}{+118.9} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+313.8^{\circ}} \quad (c = 0.66)$$

CD-Maxima: 289 nm ( $\Delta\epsilon = +9.2$ ), 245 nm ( $\Delta\epsilon = -14$ ).

[455/77]