

## TERPEN-DERIVATE AUS *SENECIO*-ARTEN\*

FERDINAND BOHLMANN, KARL-HEINZ KNOLL, CHRISTA ZDERO, PRADIP KUMAR MAHANTA, MICHAEL GRENZ, ALBERT SUWITA, DOROTHEA EHLERS, NGO LE VAN, WOLF-RAINER ABRAHAM und ARVIND ANANT NATU  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135, W. Germany

(Eingegangen 2 December 1976)

**Key Word Index**—*Senecio* species; Compositae; sesquiterpenes; furanoeremophilanes; oxepin-derivative; norsesquiterpenes; pyrrole derivatives.

**Abstract**—Investigation of about 50 *Senecio* species has afforded many new substances, in addition to known compounds. Present in these plants are 23 furanoeremophilanes, nine triterpenes, 19 sesquiterpenes, a diynene, two euparine derivatives, two pyrrole derivatives and two norsesquiterpenes, one being the first naturally occurring oxepin-derivative. The structures have been elucidated mainly by spectroscopic methods and by chemical reactions. The chemotaxonomic aspects are discussed. The overall picture is relatively clear, although there are still many unsolved problems regarding taxonomic subdivisions within this large genus.

### EINLEITUNG

Die sehr große Gattung *Senecio* (Tribus Senecioneae, Fam. Compositae) ist wie viele weitere Gattungen dieser Tribus botanisch sehr problematisch. Obwohl wir bereits mehrere Arten aus dieser Gattung näher untersucht haben, ist auch die chemotaxonomische Situation noch nicht sehr klar [1]. Viele Vertreter enthalten Furanoeremophilane aber es gibt ebenso viele, bei denen keine derartigen Verbindungen gefunden werden. Andere Arten enthalten wiederum Sesquiterpene, die als Vorstufe für die Furanoeremophilane anzusehen sind, während einige Vertreter auch nur *p*-Hydroxyacetophenon-Derivate vom Typ des Euparins enthalten. Aus ca 100 Arten hat man Pyrrolizidin-Alkaloide isoliert, die jedoch auch nicht auf die Gattung *Senecio* beschränkt sind. Wie häufig die analogen Pyrrol-Derivate (14), vorkommen, kann vorläufig noch nicht beurteilt werden. Bei dem sehr großen Artenreichtum dieser Gattung ist der Anteil der bereits eingehender untersuchten Arten noch recht klein. Es ist daher sicher notwendig, möglichst viele weitere Arten zu untersuchen, wobei auch Vertreter von Nachbargattungen einzubeziehen sind, da die Grenzen der Gattung *Senecio* zu diesen offensichtlich fließend sind und da die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, daß die Inhaltsstoffe der Nachbargattungen mit denen der Gattung *Senecio* nahe verwandt sind [2].

Im Folgenden wird über die Inhaltsstoffe weiterer *Senecio*-Arten berichtet.

### DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Überblickt man die Ergebnisse über die Untersuchung von 51 weiteren Vertretern der Gattung *Senecio*, so erkennt man, daß wiederum Furanosesquiterpene überwiegen. Um einen besseren Überblick zu erhalten, haben

wir diese Verbindungen zusammen mit den neuen Vertretern in Schema 1 zusammengefaßt.

Den Grundkörper der Furanoeremophilane haben wir erstmals aus den Wurzeln von *S. othonnae* isoliert. Die sehr instabile Verbindung wird bereits in Deuteriochloroform rasch dunkel. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Deuteriobenzol zeigt jedoch klar, daß 1 vorliegt (s. Tabelle 1). Die 6β-Acyloxy-9β-hydroxyfuranoeremophilane 3–6 kommen in *S. brachychaetus* und *S. umbrosus* vor. Die Mangandioxid-Oxidation von 3 liefert das bereits bekannte Keton 11 [5]. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (s. Tabelle 1) sind gut vereinbar mit den angegebenen Strukturen.

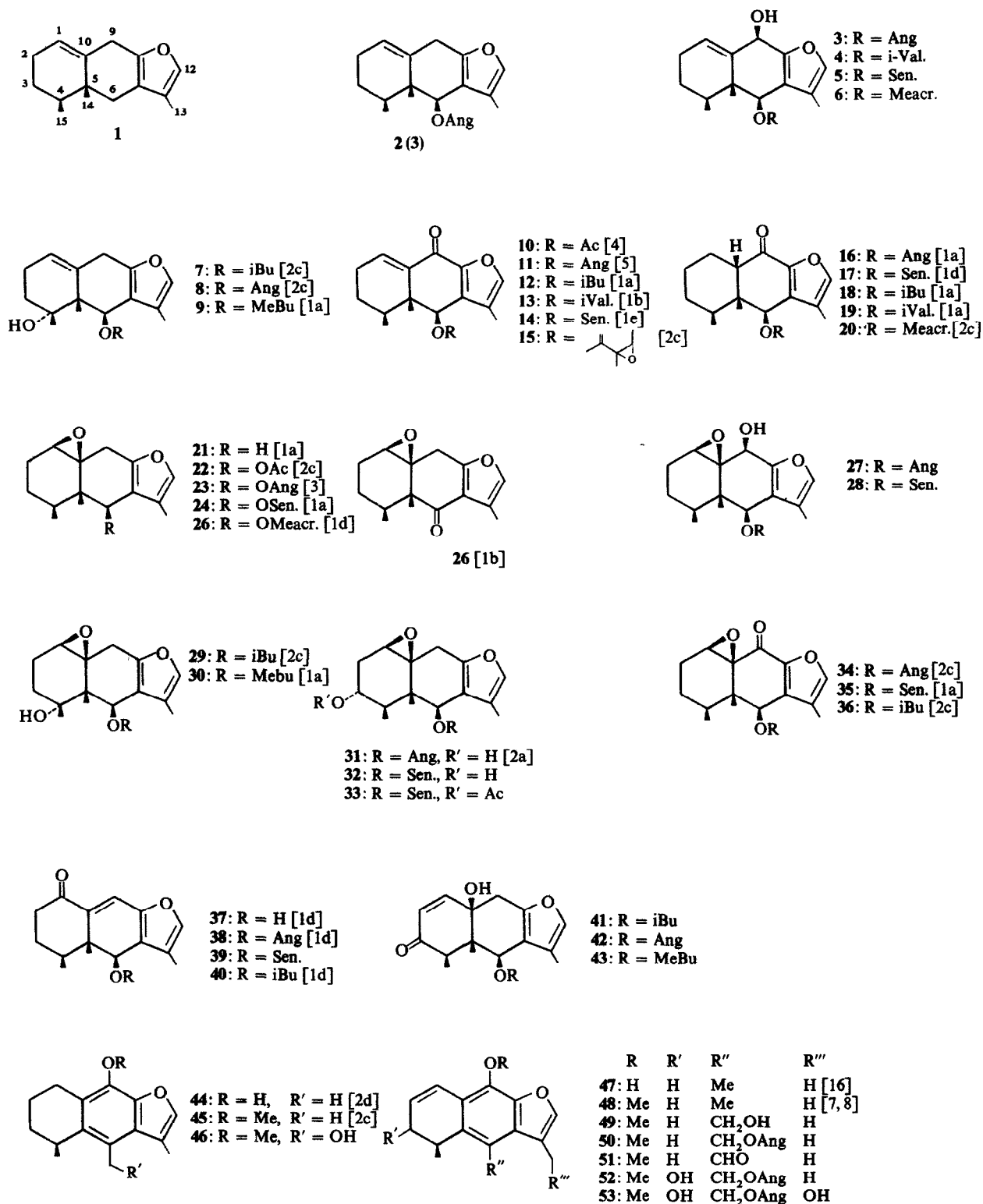
Die Konstitutionen von 27 und 28 folgen aus den NMR-Spektren sowie aus dem Ergebnis der Mangandioxid-Oxydation zu den bekannten Ketonen 34 und 35. Das gilt auch für die Epoxide 32 und 33. Das entsprechende Angelicat 31 haben wir bereits früher isoliert [2a]. Die Struktur von 39 folgt ebenfalls klar aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, das dem von 38, das wir schon aus *S. polyanthemoides* isoliert haben [1d], entspricht.

Die Ketone 41–43 haben wir aus mehreren Arten isoliert. Die Konstitutionen ergeben sich klar aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und dem Ergebnis der säurekatalysierten Umwandlung zu 54.

42 ist auch schon durch Umwandlung aus Nemorensin A dargestellt worden [9], die dort angegebenen Daten stimmen mit dem des Naturstoffs gut überein.

Die Wurzeln von *S. othonnae* enthalten neben 1 mehrere Benzofuranesquiterpene. Neben 47 und 48 isoliert man einen Alkohol, dem aufgrund der NMR-Daten die Struktur 46 zukommen muß. Neben dem 1,2-Dehydroderivat 48 erhält man drei weitere analoge Sesquiterpene, bei denen das Methyl an C-6 oxidiert ist. Die NMR-Spektren zeigen, daß die Verbindungen 49 bis 51 vorliegen. Schließlich isoliert man noch die Alkohole 52 und 53, deren Konstitutionen ebenfalls aus den NMR- und Massenspektren folgen (s. Tabelle 4).

\* 100. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate'; 99. Mitt. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1977) *Phytochemistry*, 16, 1075.

Schema 1. Furanoeremophilane aus den untersuchten *Senecio*-Arten\*.

\* Hier und im Folgenden bedeutet: Ac = Acetyl, Ang = Angeloyl, Sen = Senecioyl, Tigl = Tiglinoyl, iBu = Isobutyryl, iVal = Isovaleryl, Mebu = 2-Methylbutyryl, Meacr = 2-Methylacryloyl, Me sen = 3-Methylsenecioyl.

Tabelle 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von 1, 3, 4, 5 und 6 ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	1 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$J$ (Hz)	3 ( $\text{CDCl}_3$ )	4 ( $\text{CDCl}_3$ )	5 ( $\text{CDCl}_3$ )	6 ( $\text{CDCl}_3$ )
1-H	<i>ddd</i> 5.40	$1,2\alpha = 4$	<i>t</i> 6.08	<i>t</i> 6.08	<i>t</i> 6.08	<i>t</i> 6.09
2-H	<i>m</i> 2.03	$1,2\beta = 3$	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0
3-H	$\left. \begin{array}{l} m \\ m \end{array} \right\} 1.53$	$1,9 = 2$	$\left. \begin{array}{l} m \\ m \end{array} \right\} 1.5$	<i>m</i> 1.5	<i>m</i> 1.5	<i>m</i> 1.5
4-H		$4,15 = 7$				
6 $\alpha$ -H	<i>d</i> 2.44	$6,6 = 15$	<i>s(br)</i> 6.19	<i>s(br)</i> 6.11	<i>s(br)</i> 6.10	<i>s(br)</i> 6.05
6 $\beta$ -H	<i>d(br)</i> 2.13		—	—	—	—
9 $\alpha$ -H	<i>d(br)</i> 3.44	$9,9 = 17$	<i>s</i> 4.98	<i>s</i> 4.96	<i>s</i> 4.96	<i>s</i> 4.95
9 $\beta$ -H	<i>d(br)</i> 3.17		—	—	—	—
12-H	<i>q</i> 7.04	$12,13 = 1$	<i>s(br)</i> 7.16	<i>s(br)</i> 7.16	<i>s(br)</i> 7.14	<i>s(br)</i> 7.15
13-H	<i>d</i> 1.79		<i>d</i> 1.86	<i>d</i> 1.83	<i>d</i> 1.83	<i>d</i> 1.81
14-H	<i>s</i> 0.86		<i>s</i> 1.29	<i>s</i> 1.24	<i>s</i> 1.27	<i>s</i> 1.29
15-H	<i>d</i> 0.90		<i>d</i> 1.03	<i>s</i> 1.03	<i>d</i> 0.96	<i>d</i> 0.97
OCOR	—		<i>qq</i> 6.21 ( $J = 7,1$ ) <i>m</i> 2.32 <i>dq</i> 2.07 ( $J = 7,1$ ) <i>m</i> 1.50 <i>dq</i> 1.97 ( $J = 1,1$ ) <i>d</i> 0.98 ( $J = 7$ )		<i>qq</i> 5.79 ( $J = 1,1$ ) <i>dq</i> 6.23 <i>d</i> 2.22 ( $J = 1$ ) <i>dq</i> 5.62 <i>d</i> 1.94 ( $J = 1$ ) <i>s(br)</i> 2.03	

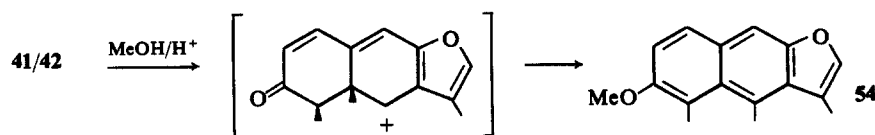
3-6:  $J_{1,2} = 4$ ;  $J_{4,15} = 7$ ;  $J_{12,13} = 1$ .

\* Alle angegebenen Zuordnungen und Kopplungen haben wir hier und im Folgenden durch systematische Entkopplungen z.T. auch in anderen Lösungsmitteln gesichert.

Tabelle 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von 27, 28, 32, 33 und 39 ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	27	28	32	33	39
1-H	<i>d</i> 3.17	<i>d</i> 3.16	<i>d</i> 3.12	<i>d</i> 3.12	—
2-H	$\left. \begin{array}{l} m \\ m \\ m \end{array} \right\} 1.7$	$\left. \begin{array}{l} m \\ m \\ m \end{array} \right\} 1.7$	<i>m</i> 1.6	<i>m</i> 1.6	$\left. \begin{array}{l} ddd \\ ddd \\ m \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2.58 \\ 2.44 \\ 1.7 \end{array}$
3-H			<i>ddd(br)</i> 4.24	<i>ddd</i> 5.24	<i>m</i> 1.7
4-H			<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 1.8
6 $\alpha$ -H	<i>s</i> 6.44	<i>s</i> 6.34	<i>s(br)</i> 6.44	<i>s(br)</i> 6.43	<i>s</i> 6.53
9-H	$\left. \begin{array}{l} s \\ s \end{array} \right\} 4.12$	$\left. \begin{array}{l} s \\ s \end{array} \right\} 4.12$	<i>d(br)</i> 3.19	<i>d(br)</i> 3.21	$\left. \begin{array}{l} s \\ s \end{array} \right\} 7.24$
9'-H			<i>d</i> 2.15	<i>d(br)</i> 2.15	
12-H	<i>q</i> 7.20	<i>q</i> 7.20	<i>s(br)</i> 7.07	<i>s(br)</i> 7.08	<i>q</i> 7.20
13-H	<i>d</i> 1.85	<i>d</i> 1.85	<i>d</i> 1.81	<i>d</i> 1.83	<i>d</i> 1.87
14-H	<i>s</i> 1.27	<i>s</i> 1.26	<i>s</i> 1.25	<i>s</i> 1.25	<i>s</i> 1.22
15-H	<i>d</i> 0.97	<i>d</i> 0.98	<i>d</i> 1.00	<i>d</i> 1.07	<i>d</i> 0.98
OCOR	<i>qq</i> 6.30 <i>dq</i> 2.06 <i>dq</i> 1.96	<i>qq</i> 5.79 <i>d</i> 2.22 <i>d</i> 1.95	<i>qq</i> 5.77 <i>d</i> 2.19 <i>d</i> 1.94	<i>s</i> 2.06 <i>qq</i> 5.77 <i>d</i> 2.11 <i>d</i> 1.94	<i>qq</i> 5.81 <i>d</i> 2.25 <i>d</i> 1.97

$J$  (Hz) 32 und 33:  $1,2 = 4$ ;  $2\alpha,3\beta = 11$ ;  $2\beta,3\beta = 4$ ;  $3\beta,4\alpha = 11$ ;  $9,9' = 17$ ;  $12,13 = 1$ ;  $4,15 = 7$ . 37:  $2,2' = 17$ ;  $2,3\alpha = 3$ ;  $2,3\beta = 5$ ;  $2',3\alpha = 10$ ;  $2',3\beta = 7$ ;  $4,15 = 7$ ;  $12,13 = 1$ .



Schema 2.

Tabelle 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **41–43** und **54** ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	41	42	43	54
1-H	<i>d</i> 6.92	<i>d</i> 6.92	<i>d</i> 6.92	<i>d</i> 7.70
2-H	<i>d</i> 5.98	<i>d</i> 5.97	<i>d</i> 5.96	<i>d</i> 7.23
4-H	<i>q</i> 2.35	<i>q</i> 2.35	<i>q</i> 2.35	—
6 $\alpha$ -H	<i>s(br)</i> 6.19	<i>s(br)</i> 6.27	<i>s(br)</i> 6.19	—
9 $\alpha$ -H	<i>d(br)</i> 2.98	<i>d(br)</i> 2.99	<i>d(br)</i> 2.99	<i>s</i> 7.59
9 $\beta$ -H	<i>d(br)</i> 3.26	<i>d(br)</i> 3.26	<i>d(br)</i> 3.26	—
12-H	<i>s(br)</i> 7.15	<i>s(br)</i> 7.16	<i>s(br)</i> 7.16	<i>q</i> 7.38
13-H	<i>d</i> 1.96	<i>d</i> 1.96	<i>d</i> 1.96	<i>d</i> 2.48
14-H	<i>s</i> 1.10	<i>s</i> 1.11	<i>s</i> 1.09	<i>s</i> 3.12
15-H	<i>d</i> 1.20	<i>d</i> 1.20	<i>d</i> 1.20	<i>s</i> 2.77
OCOR	<i>s(br)</i> 6.26	<i>qq</i> 6.13	<i>ddq</i> 2.37	
	<i>dq</i> 5.69	<i>dq</i> 1.98	<i>ddq</i> 1.70	
	<i>s(br)</i> 2.06	<i>dq</i> 1.93	<i>ddq</i> 1.47	
			<i>d</i> 1.18	
			<i>t</i> 0.91	

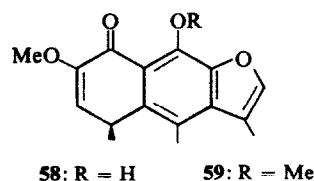
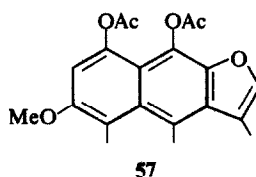
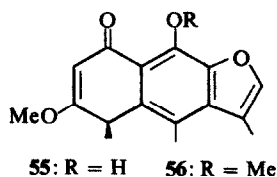
**41–43** *J* (Hz): 1,2 = 10; 12,13 = 1; 4,15 = 7. **54**: 1,2 = 8; 12,13 = 1.

Die oberiridischen Teile von *Senecio inaequidens* DC. enthalten ein Gemisch mehrerer Furanesquiterpene; neben **48** erhält man **12** und **13** sowie vier noch nicht bekannte Benzofurane, die sehr schwer trennbar sind. Die polarste Verbindung ist eine Dimethoxyverbindung, während die etwas weniger polare Substanz nur eine Methoxygruppe, dafür jedoch eine OH-Gruppe enthält, die offensichtlich brückengebunden ist (*sδ* = 13.07). Mit Acetanhydrid in Gegenwart von 4-Pyrrolidinopyridin [10] erhält man überraschenderweise ein Diacetat. Eingehende NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß offenbar **55** vorliegt, das bei der Acetylierung nach Enolisierung aromatisiert und das Diacetat **57** liefert. Die Stellung der Acetatgruppen wird durch Zusatz von  $\text{Eu(fod)}_3$  bestätigt. Entsprechend besitzt die polarste Substanz die Konstitution **56**. Bei den beiden etwas weniger polaren Benzofuranen handelt es sich nach den NMR-Spektren um die Isomeren **58** und **59**. Bemerkenswert ist, daß die Ketone **55**, **56**, **58** und **59** nur in der Ketoform vorliegen.

Tabelle 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **46** und **49–53** ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	46	49	50	51	52	53
1 $\alpha$ -H	<i>dd(br)</i> 3.00	<i>dd</i> 6.94	<i>dd</i> 6.97	<i>dd</i> 6.90	<i>d</i> 7.14	<i>d</i> 7.15
1 $\beta$ -H	<i>ddd</i> 2.64					
2-H	} <i>m</i> 1.8	<i>ddd</i> 5.95	<i>dddd</i> 5.91	<i>ddd</i> 6.00	<i>ddd</i> 6.13	<i>ddd</i> 6.14
3 $\alpha$ -H		<i>dddd</i> 2.55	<i>dddd</i> 2.51	<i>dddd</i> 2.52	<i>dd</i> 4.12	<i>dd</i> 4.09
3 $\beta$ -H		<i>ddd</i> 2.23	<i>ddd</i> 2.16	<i>ddd</i> 2.23	—	—
4 $\alpha$ -H	<i>ddq</i> 3.45	<i>dq(br)</i> 3.39	<i>dq(br)</i> 3.35	<i>dq(br)</i> 4.09	<i>q(br)</i> 3.62	<i>q(br)</i> 3.63
12-H	<i>q</i> 7.32	<i>q</i> 7.36	<i>q</i> 7.22	<i>q</i> 7.47	<i>q</i> 7.38	<i>t</i> 7.63
13-H	<i>d</i> 2.43	<i>d</i> 2.33	<i>d</i> 2.32	<i>d</i> 2.39	<i>d</i> 2.35	<i>s(br)</i> 4.85
14-H	<i>d</i> 4.99	<i>s</i> 5.47	<i>s</i> 4.79	<i>s</i> 10.04	<i>d</i> 5.53	<i>s</i> 5.61
	<i>d</i> 4.92				<i>d</i> 5.46	
15-H	<i>d</i> 1.27	<i>d</i> 1.13	<i>d</i> 1.13	<i>d</i> 1.18	<i>d</i> 1.07	<i>d</i> 1.07
OMe	<i>s</i> 4.11	<i>s</i> 4.15	<i>s</i> 4.05	<i>s</i> 4.28	<i>s</i> 4.18	<i>s</i> 4.20
OCOR	—	<i>qq</i> 6.06*	—	—	<i>qq</i> 6.06*	<i>qq</i> 6.05*
		<i>dq</i> 1.95*			<i>dq</i> 1.96*	<i>dq</i> 1.95*
		<i>dq</i> 1.88†			<i>dq</i> 1.85†	<i>dq</i> 1.85†

\* *J* = 7,1; † *J* = 1,1. *J* (Hz) **46**: 1 $\alpha$ ,1 $\beta$  = 17; 1 $\alpha$ ,2 $\alpha$  = 5; 1 $\beta$ ,2 $\alpha$  = 12; 1 $\beta$ ,2 $\beta$  = 5; 3 $\alpha$ ,4 $\alpha$  = 5; 3 $\beta$ ,4 $\alpha$  = 10; 14,14' = 11. **49–53**: 1,2 = 9.5. **49–51**: 1,3 $\beta$  = 3; 2,3 $\alpha$  = 7; 2,3 $\beta$  = 3; 3 $\alpha$ ,3 $\beta$  = 17; 3 $\beta$ ,4 $\alpha$  = 7; 3 $\alpha$ ,4 $\alpha$  = 2.5. **52** und **53**: 2,3 $\alpha$  = 6; 3,4 = 2; 2,4 $\alpha$  = 1. **46**, **49–53**: 4,15 = 7; 12,13 = 1.



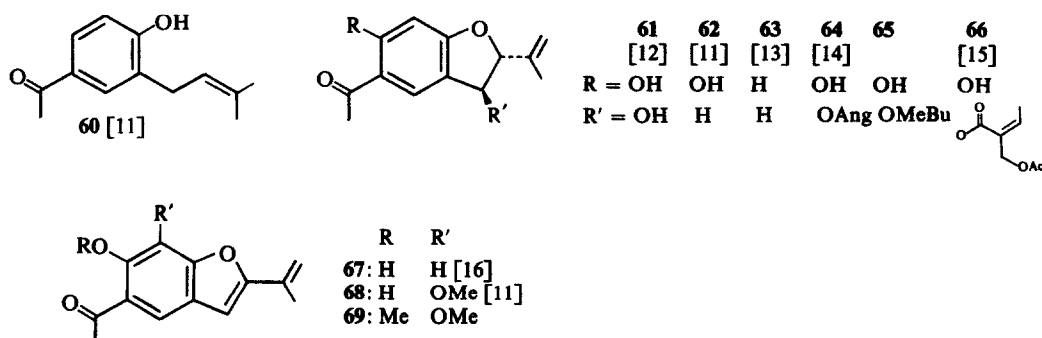
Schema 3.

Tabelle 5.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **55–59** ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	<b>55</b>	<b>56</b>	<b>57</b>	$+\Delta^*$	<b>58</b>	<b>59</b>
2-H	<i>s</i> 6.91	<i>s</i> 6.98	<i>s</i> 6.97	0.16	—	—
3-H	—	—	—	—	<i>d</i> 6.11	<i>d</i> 5.99
4-H	<i>q</i> 4.17	<i>q</i> 4.13	—	—	<i>dq</i> 4.01	<i>dq</i> 3.97
12-H	<i>q</i> 7.54	<i>q</i> 7.45	<i>q</i> 7.34	0	<i>q</i> 7.52	<i>q</i> 7.48
13-H	<i>d</i> 2.20	<i>d</i> 2.15	<i>d</i> 2.44	0	<i>d</i> 2.42	<i>d</i> 2.42
14-H	<i>s</i> 2.44	<i>s</i> 2.49	<i>s</i> 2.95	0.02	<i>s</i> 2.60	<i>s</i> 2.64
15-H	<i>d</i> 1.38	<i>d</i> 1.37	<i>s</i> 3.08	0.03	<i>d</i> 1.33	<i>d</i> 1.33
(2,3)OMe	<i>s</i> 3.92	<i>s</i> 3.92	<i>s</i> 3.91	0.07	<i>s</i> 3.77	<i>s</i> 3.72
9-OMe	—	<i>s</i> 3.90	—	—	—	<i>s</i> 4.11
OH	<i>s</i> 13.07	—	—	—	<i>s</i> 13.27	—
1-OAc	—	—	<i>s</i> 2.41	0.20	—	—
9-OAc	—	—	<i>s</i> 2.46	0.15	—	—

\*  $\Delta$ -Werte nach Zusatz von *ca* 0.1 mol  $\text{Eu(fod)}_3$  bezogen auf **57**  $J_{12,13} = 1 \text{ Hz}$ ;  
 $J_{4,15} = 7$ ; **58–59**:  $J_{3,4} = 5.5$ .

Neben Furanoeremophilanen findet man häufiger auch *p*-Hydroxyacetophenon-derivate, die in Schema 4 zusammengestellt sind:



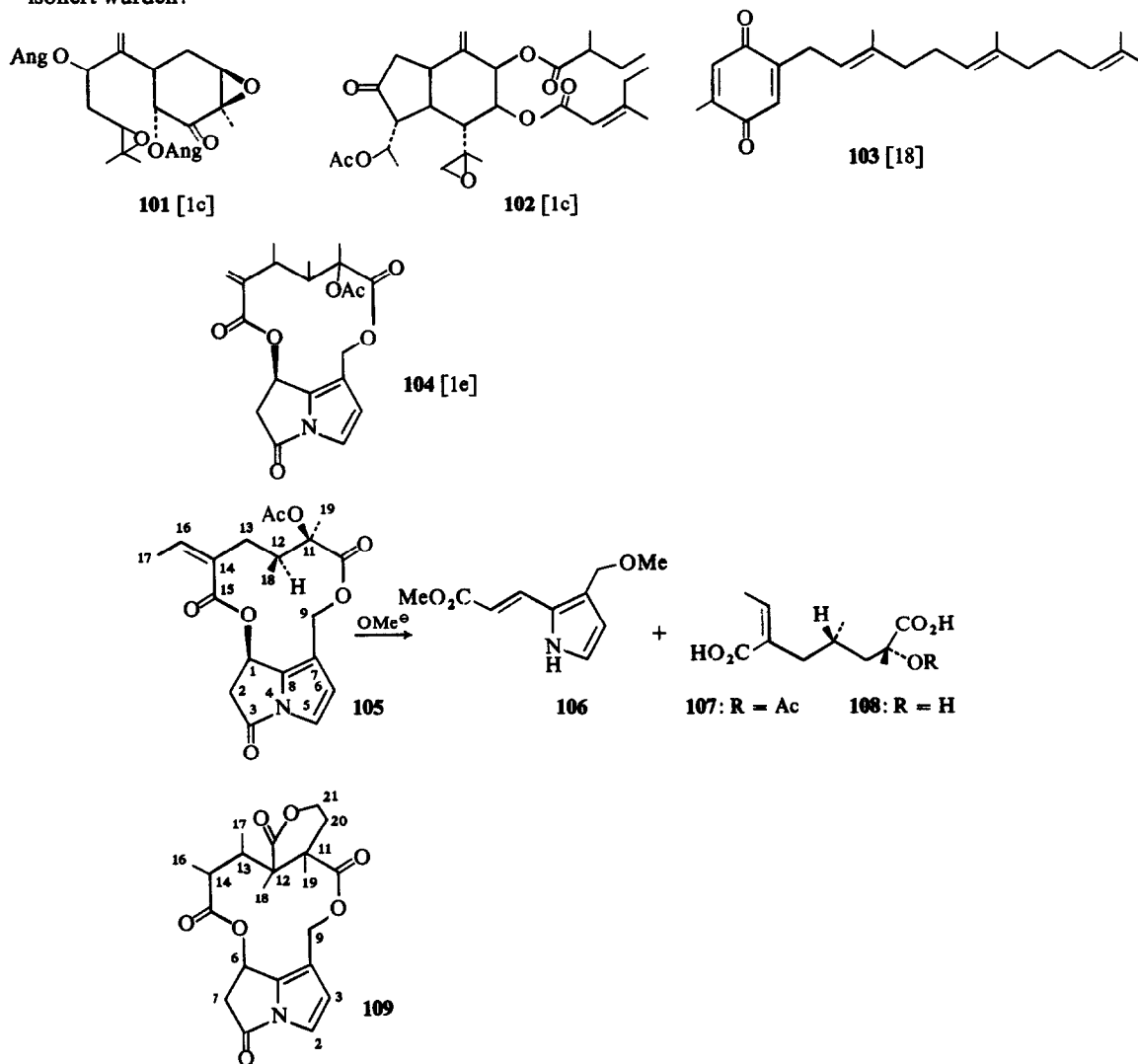
Schema 4.

Tabelle 6.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **65** und **69** ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	<b>65</b>	$J \text{ (Hz)}$	<b>69</b>
2-H	<i>d</i> 5.16	2,3 = 2	—
3-H	<i>d</i> 6.03		<i>s</i> 6.63
4-H	<i>s</i> 7.82		<i>s</i> 7.56
7-H	<i>s</i> 6.46		—
11-H	<i>s(br)</i> 5.08		<i>s(br)</i> 5.80
11'-H	<i>s(br)</i> 4.97		<i>dq</i> 5.22 ( $J = 1,1$ )
12-H	<i>s(br)</i> 1.76		<i>dd</i> 2.12 ( $J = 1,1$ )
14-H	<i>s</i> 2.55		<i>s</i> 2.67
OH	<i>s</i> 13.03		—
OCOR	<i>tq</i> 2.42 (1H)	$\alpha, \beta = 7$	<i>s</i> 4.25
bzw.	<i>m</i> 1.5 (2H)	$\beta, \gamma = 7$	<i>s</i> 4.00
OMe	<i>t</i> 0.89 (3H)		
	<i>d</i> 1.29 (3H)		



Nur vereinzelt findet man die folgenden Verbindungen, die alle schon vorher aus anderen *Senecio*-Arten isoliert wurden:



Schema 7.

Die Wurzeln und auch die oberirdischen Teile von *S. aetnensis* Jan. enthalten eine mit **104** (Pterophorin [1f]) isomere Verbindung der Summenformel  $C_{20}H_{23}NO_7$ . Die Daten sprechen dafür, daß eine sehr ähnliche Verbindung vorliegt. Entsprechend erhält man mit Methylat das gleiche Pyrrolderivat **106** wie aus Pterophorin. Daneben erhält man eine Dicarbonsäure, wobei es sich offenbar um das Acetat **107** der Seneciensäure **108** [19] handelt. Dafür spricht auch das analoge Verhalten im Massenspektrometer [20]. Alle Daten sind somit am besten vereinbar mit der Konstitution **105**. Wir möchten **105** Senaetnin nennen. **107** ließ sich jedoch nicht ohne sonstige Veränderungen in Seneciensäure (**108**) überführen, so daß die Konfiguration nicht gesichert werden konnte. Auch die Konfiguration an C-1 ist nur aus Analogie angenommen worden.

Aus den Wurzeln von *S. inaequidens* isoliert man neben Pterophorin (**104**) [1f] ein weiteres Pyrrolderivat der Summenformel  $C_{21}H_{23}NO_7$ . Die  $^1H$ -NMR-Daten zeig-

en deutlich, daß eine mit **104** verwandte Substanz vorliegt, bei der allerdings der Dicarbonsäureteil verändert ist. Aus Substanzmangel war eine eindeutige Klärung

Tabelle 8.  $^1H$ -NMR-Signale von **105** ( $CDCl_3$ ) ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

J (Hz)				
1-H	dd 5.84	$1,2\alpha = 7.5$	13-H	d(br) 2.46
2 $\alpha$ -H	dd 3.05	$1,2\beta = 3$	13'-H	dd 1.88
2 $\beta$ -H	dd 3.74	$2\alpha,2\beta = 19$	16-H	q(br) 6.00
5-H	d 7.11	$5,6 = 3$	17-H	d 1.96
6-H	d 6.57	$9,9' = 11.5$	18-H	d 0.98
9-H	d 4.65	$12,18 = 7$	19-H	s 1.67
9'-H	d 5.54	$12,13' = 10$	OAc	s 2.10
12-H	dq 2.13	$13,13' = 14$		
		$16,17 = 7$		

Tabelle 9.  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von **109** ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

$J$ (Hz)				$J$ (Hz)	
2-H	$d$ 7.13	2,3 = 3	16-H	$d$ 0.79	20,20' = 15
3-H	$d$ 6.54	6,7 = 8	17-H	$d$ 0.97	20,21 = 9.5
6-H	$dd$ 6.02	6,7' = 2	18-H	$s$ 1.61	20,21' = 8.5
7-H	$dd$ 3.45	7,7' = 19	19-H	$s$ 2.15	20',21 = 3
7'-H	$dd$ 2.91	9,9' = 12	20-H	$ddd$ 2.11	20',21' = 8.5
9-H	$d$ 5.73	13,17 = 7	20'-H	$ddd$ 1.58	
9'-H	$d$ 4.63	14,16 = 7	21-H	$ddd$ 4.77	
13-H	$q(br)$ 3.79		21'-H	$ddd$ 4.30	
14-H	$q(br)$ 1.98				

der Struktur nicht möglich. Wahrscheinlich liegt eine Verbindung vom Typ **109** vor, wobei allerdings die C-Atome, an denen das Sechsringlacton ankondensiert ist, nicht angegeben werden können. Wir möchten **109** Inaequidenin nennen.

Die Wurzeln von *Senecio platyphyllodes* Somm. et Levier enthalten ein Lacton der Summenformel  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Offensichtlich handelt es sich um ein Norsesquiterpen mit einem aromatischen Ring, wie aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu entnehmen ist. Ein dreifaches Dublett bei  $\delta = 7.68$  ( $J = 8, 1, 1$  Hz) läßt erkennen, daß die Lactoncarbonylgruppe am Benzolring steht. Weitere Signale [ $dd$  7.46 ( $J = 8, 8$ ) und  $ddt$  7.40 ( $J = 8, 1, 1$ )] zeigen, daß der Aromat vicinal trisubstituiert sein muß. Die übrigen Signale sind nur vereinbar mit dem Vorliegen des Lactons **112**, das wir Platyphyllid nennen möchten.

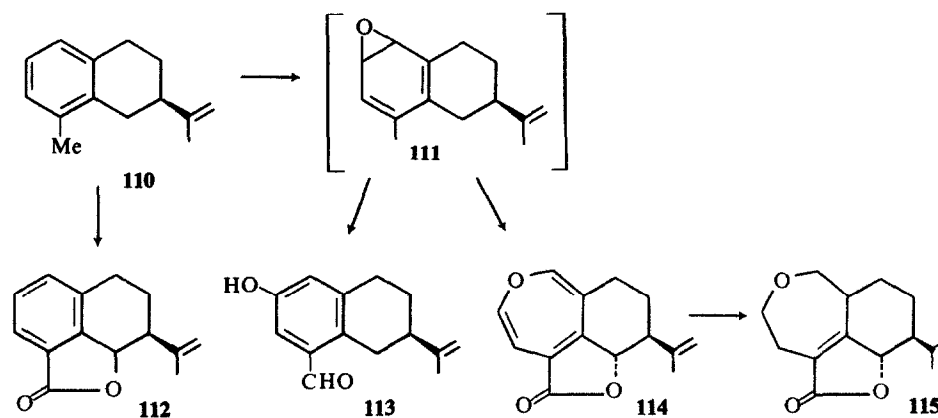
Etwas polarer als **112** ist ein zweites Lacton der

von Interesse. Evt. werden **112** bis **114** aus der gleichen Vorstufe—gebildet (s. Schema 8), wobei die Reihenfolge der einzelnen Stufen vertauschbar sein könnte.

Schon seit mehreren Jahren wird bekanntlich die Einführung phenolischer OH-Gruppen über Benzoloxide postuliert. Beim Naphthalin konnte mit Lebermikrosomen die Bildung des Epoxids und des Naphthols gezeigt werden [22]. Die Isolierung von **112** und **114** ist somit eine weitere Stütze für die biogenetische Bedeutung derartiger Benzoloxide.

Zuordnungen und Kopplungen wurden durch Entkopplungen gesichert. Die Kopplung 2,3 entspricht der bei Oxepin-4-carbon-säureestern beobachteten [21].

Einige der untersuchten *Senecio*-Arten enthalten auch die wahrscheinlichen Vorstufen der Furanesquiterpene. So isoliert man aus den Wurzeln von *S. bicolor* ein Eremophilen-Derivat mit der Summenformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$ .



Schema 8

Summenformel  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ , unterscheidet sich damit also von **112** durch einen zusätzlichen Sauerstoff. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten lassen vermuten, daß ein Oxepin-Derivat vorliegt [21]. Entsprechend erhält man bei der katalytischen Hydrierung einen Ether, dessen NMR-Spektrum erkennen läßt, daß zwei Methylengruppen neben dem Ethersauerstoff stehen ( $dd$  3.51 und 4.15 sowie  $dt$  3.77 und 4.09). Alle Daten sind somit nur vereinbar mit den Konstitutionen **114** und **115**. Es handelt sich bei **114** um das erste Oxepin-Derivat eines Sesquiterpenlactons, das wir Senoxepin nennen möchten.

Norsesquiterpene ähnlichen Typs haben wir kürzlich aus *Ligularia*-Arten isoliert [2a]. Im Hinblick auf die Biogenese von Senoxepin ist besonders der Aldehyd **113**

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt, daß ein Angelicat vorliegt, das nach dem IR-Spektrum noch eine Hydroxyl- und eine Ketogruppe besitzt. Mit Acetanhydrid erhält man daher ein Ketoacetat und nach Boranat-Reduktion und Acetylierung ein Diacetat. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen, daß es sich bei dem Naturstoff um das Angelicat **116** handelt (s. Tabelle 11). Auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum steht im Einklang mit dieser Struktur.

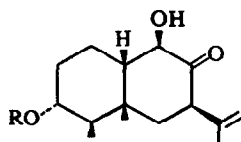
Aus *S. sylvaticus* isoliert man neben **116** auch das Tiglat **117** und das Senecionat **118**, während das Keton **120** aus den Wurzeln von *S. grisebachii* var. *balansae* isoliert wurde. **121** [1a] kommt in *S. elegans* vor.

Die Wurzeln von *S. capitatus* enthalten neben **122** [23] und Petasin (**123**) [24] den entsprechenden Tiglin-

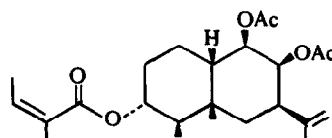


Tabelle 10.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 112, 114 und 115 ( $\text{CDCl}_3$ )

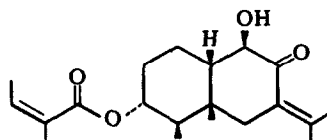
	112	$J(\text{Hz})$	114	$J(\text{Hz})$	115	$J(\text{Hz})$
1-H	<i>dddt</i> 7.40	1,2 = 8 1,3 = 1	<i>dd</i> 5.85	1,2 = 1 1,9 $\beta$ = 2	<i>dd</i> 3.51 <i>dd</i> 4.15	1,1' = 13 1,10 = 7
2-H	<i>dd</i> 7.46	1,9 = 1 2,3 = 8	<i>dd</i> 5.98	2,3 = 5	<i>dt</i> 3.77 <i>dt</i> 4.09	1',10 = 5.5
3-H	<i>ddd</i> 7.68	3,6 = 1 6,7 = 11	<i>d</i> 6.04		<i>m</i> 2.63	2,2' = 12 2,3 = 6
6-H	<i>d(br)</i> 5.24	7,8 $\alpha$ = 3.5 7,8 $\beta$ = 13	<i>d</i> 4.90	6,7 = 11.5	<i>d(br)</i> 4.46	2,3' = 6 2',3 = 5
7-H	<i>ddd</i> 2.24	8 $\alpha$ ,8 $\beta$ = 12	<i>ddd</i> 2.11	7,8 $\alpha$ = 3 7,8 $\beta$ = 12		2',3' = 5 6,7 = 10
8 $\alpha$ -H	<i>dddd</i> 2.17	8 $\alpha$ ,9 $\alpha$ = 8 8 $\alpha$ ,9 $\beta$ = 7.5 8 $\beta$ ,9 $\alpha$ = 8	<i>dddd</i> 1.96	8 $\alpha$ ,8 $\beta$ = 15 8 $\alpha$ ,9 $\alpha$ = 5	} <i>m</i> 1.87	
8 $\beta$ -H	<i>m</i> 1.98	9 $\alpha$ ,9 $\beta$ = 17.5	<i>dddd</i> 1.64	8 $\alpha$ ,9 $\beta$ = 3		
9 $\alpha$ -H	<i>ddd</i> 2.85		<i>dddd</i> 2.28	8 $\beta$ ,9 $\alpha$ = 12 8 $\beta$ ,9 $\beta$ = 5		
9 $\beta$ -H	<i>dd(br)</i> 3.16		<i>dddd</i> 2.64	9 $\alpha$ ,9 $\beta$ = 15		
10-H					<i>m</i> 2.63	10,11 = 3
11-H					<i>dqq</i> 2.13	
12-H	<i>s(br)</i> 4.99	12,13 = 1	<i>dq</i> 4.96	12,13 = 1	<i>d</i> 1.00	11,12 = 7
12'-H			<i>s(br)</i> 4.93			11,13 = 7
13-H	<i>dd</i> 1.91		<i>dd</i> 1.84		<i>d</i> 0.95	



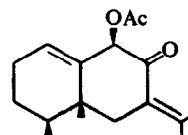
116: R = Ang.  
117: R = Tigl.  
118: R = Sen.



119



120



121

Schema 9.

säureester 124, wie aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu entnehmen ist. Das wird durch das Spektrum des nach Verseifung und Acetylierung erhaltenen Isopetasolacetats (125) gesichert.

Deutlich verschieden von den Inhaltsstoffen der typischen *Senecio*-Arten sind offenbar die der *Kleinia*-Gruppe. *Senecio phonolithicus* enthält neben Caryophyllen (78),  $\gamma$ -Cadinen (75), Bicyclogermacren (77), Germacren D (72) und dem Euparinderivat (61) mehrere Sesquiterpene und vor allem Triterpene, von denen die meisten noch nicht bekannt waren. Neben Betulasäure (127), Lupenon (126) und Dammadienon (145) erhält man schließlich acht weitere Triterpene, die offensichtlich noch nicht beschrieben sind. Neben 128 lassen sich nach Veresterung mit Diazomethan drei weitere Iso-

mere isolieren. Die spektroskopischen Daten sprechen für das Vorliegen von 133, 137 und 141. Neben den Säuren enthält der Extrakt vier analoge Aldehyde, die durch Reduktion die gleichen Dirole liefern wie die Ester. Ferner erhält man auch ein Isomeres von Lupenon, dem die Konstitution 131 zukommen dürfte.

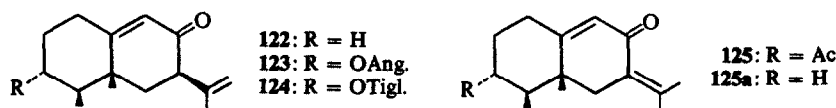
Die gleichen Triterpene sind auch die Hauptinhaltsstoffe von *S. crassulifolius* und *S. ficoides*, bei der zusätzlich noch ein Acetat isoliert wird, dem wahrscheinlich die Konstitution 144 zukommt.

Die Strukturen von 136–138 dürften weitgehend sicher sein, da man in den Massenspektren die typische Retro-Diels–Alder-Spaltung beobachtet, das gilt auch für 144. Dagegen sind die Konstitutionen für 140–142 nicht gesichert. Alle Daten sind jedoch am besten mit den

Tabelle 11. NMR-Daten für 116–120 (CDCl<sub>3</sub>) ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	116	117	118	119	120	116 ( <sup>13</sup> C)	
1-H	<i>m</i> 1.5	<i>m</i> 1.5	<i>m</i> 1.5	<i>m</i> 1.5	<i>m</i> 1.5	C-1	<i>t</i> 23.1
2 $\alpha$ -H						C-2	<i>t</i> 44.7
						C-3	<i>d</i> 75.0*
2 $\beta$ -H	<i>dddd</i> 2.24	<i>dddd</i> 2.24	<i>dddd</i> 2.24	<i>m</i> 2.3	<i>m</i> 2.2	C-4	<i>d</i> 47.2
3 $\beta$ -H	<i>ddd</i> 4.90	<i>ddd</i> 4.85	<i>ddd</i> 4.85	<i>ddd</i> 4.87	<i>ddd</i> 4.86	C-5	<i>s</i> 37.6
4 $\alpha$ -H	<i>m</i> 2.1	<i>m</i> 2.1	<i>m</i> 2.1	<i>m</i> 2.18	<i>m</i> 2.1	C-6	<i>t</i> 31.8*
6 $\alpha$ -H	<i>dd</i> 2.13	<i>dd</i> 2.13	<i>dd</i> 2.13	<i>m</i> 1.5	<i>m</i> 2.2	C-8	<i>s</i> 209.8
6 $\beta$ -H	<i>dd</i> 1.65	<i>dd</i> 1.63	<i>dd</i> 1.63	C-6		C-9	<i>d</i> 73.9*
7 $\alpha$ -H	<i>dd</i> 3.27	<i>dd</i> 3.27	<i>dd</i> 3.27			C-10	<i>d</i> 51.3
8 $\alpha$ -H	—	—		<i>dd</i> 5.45		C-11	<i>s</i> 141.8
9 $\alpha$ -H	<i>d(br)</i> 4.00	<i>d(br)</i> 4.00	<i>d(br)</i> 4.00	<i>d(br)</i> 4.87	<i>d</i> 3.84	C-12	<i>t</i> 113.8
10 $\beta$ -H	<i>m</i> 1.5	<i>m</i> 1.5	<i>m</i> 1.5	<i>m</i> 1.5	<i>m</i> 1.5	C-13	<i>q</i> 21.2
12-H	<i>s(br)</i> 4.81	<i>s(br)</i> 4.80	<i>s(br)</i> 4.80	<i>s(br)</i> 4.71	<i>s(br)</i> 1.94	C-14	<i>q</i> 10.7
12-H	<i>dq</i> 5.02	<i>dq</i> 5.01	<i>dq</i> 5.01	<i>s(br)</i> 4.85		C-15	<i>q</i> 13.2
13-H	<i>s(br)</i> 1.80	<i>s(br)</i> 1.80	<i>s(br)</i> 1.80	<i>s(br)</i> 1.75	<i>s(br)</i> 1.82	C-16	<i>s</i> 167.6
15-H	<i>s</i> 1.18	<i>s</i> 1.18	<i>s</i> 1.18	<i>s</i> 0.93	<i>s</i> 0.96	C-17	<i>s</i> 128.2
15-H	<i>d</i> 0.95	<i>d</i> 0.92	<i>d</i> 0.92	<i>d</i> 0.92	<i>d</i> 0.96	C-18	<i>d</i> 137.2
OCOR	<i>qq</i> 6.06	<i>qq</i> 6.84	<i>qq</i> 5.67	<i>qq</i> 6.05	<i>qq</i> 6.05	C-19	<i>q</i> 20.6
	<i>dq</i> 1.99	<i>s(br)</i> 1.84	<i>d</i> 2.18	<i>dq</i> 1.99	<i>dq</i> 1.98	C-20	<i>q</i> 15.6
	<i>dq</i> 1.89	<i>s(br)</i> 1.80	<i>d</i> 1.90	<i>dq</i> 1.90	<i>dq</i> 1.90		
OAc	—			<i>s</i> 2.00	—		
				<i>s</i> 2.05	—		

\* evt. austauschbar. Kopplungen [*J* (Hz)]: 1 $\alpha$ ,2 $\beta$  = 5; 1 $\beta$ ,2 $\beta$  = 3; 2 $\alpha$ ,2 $\beta$  = 12; 2 $\alpha$ ,3 $\beta$  = 11; 2 $\beta$ ,3 $\beta$  = 5; 3 $\beta$ ,4 $\alpha$  = 11; 4 $\alpha$ ,15 = 7; 6 $\alpha$ ,6 $\beta$  = 13; 6 $\alpha$ ,7 $\alpha$  = 5.5; 6 $\beta$ ,7 $\alpha$  = 13; 9 $\alpha$ ,10 $\beta$  = 11; 12,12' = 12,13 = 1. 119: 7 $\alpha$ ,8 $\alpha$  = 8 $\alpha$ ,9 $\alpha$  = 3. 120: 2 $\alpha$ ,3 $\beta$  = 11; 2 $\beta$ ,3 $\beta$  = 5; 3 $\beta$ ,4 $\alpha$  = 11; 4 $\alpha$ ,15 = 7; 9 $\alpha$ ,10 $\beta$  = 10.



Schema 10.

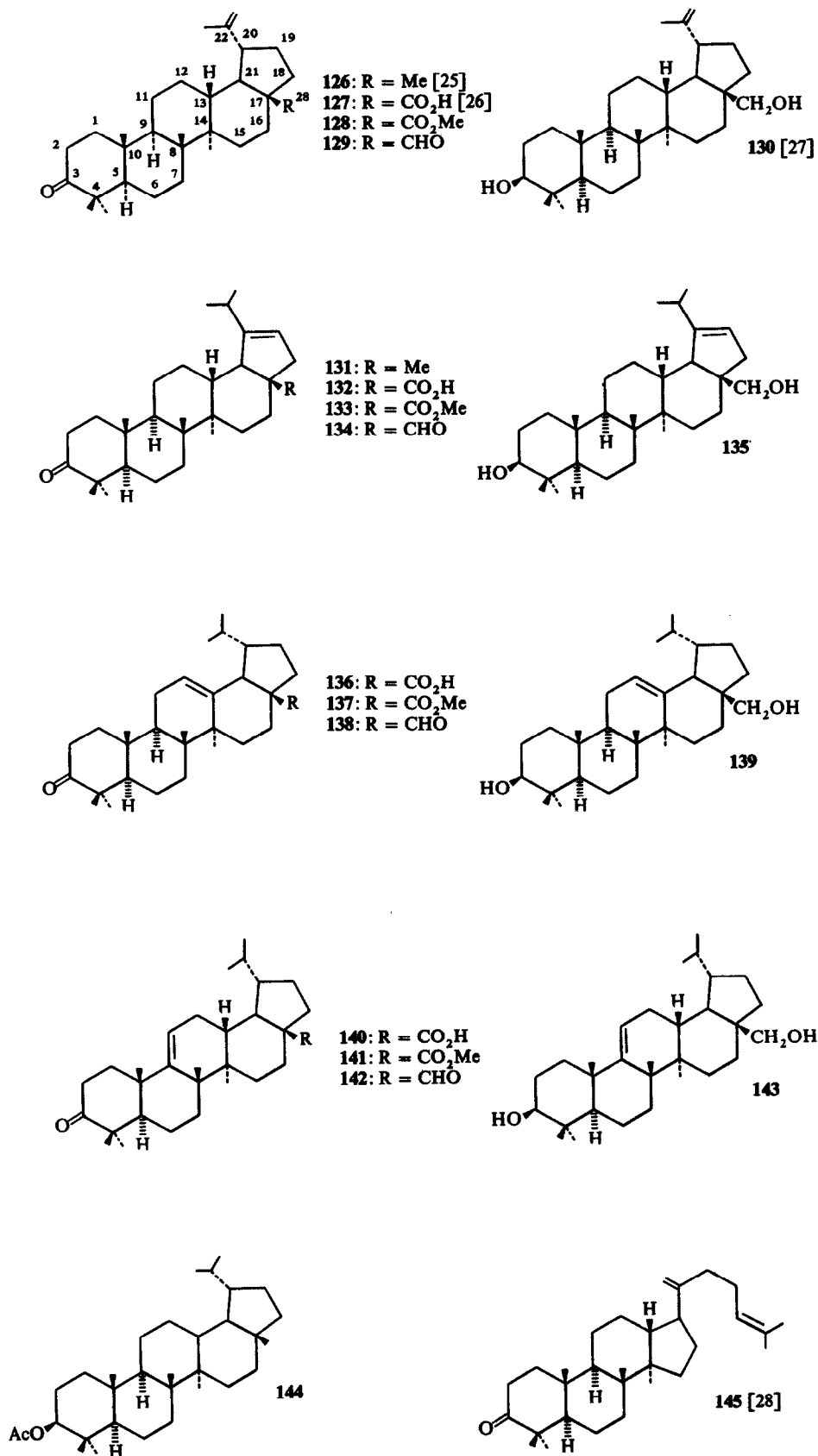
Tabelle 12. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 124 und 125 (CDCl<sub>3</sub>) ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	124	<i>J</i> (Hz)	125	<i>J</i> (Hz)
1 $\alpha$ -H	<i>d(br)</i> 2.50	1 $\alpha$ ,1 $\beta$ = 15	<i>m</i> 2.30	1,9 = 1
1 $\beta$ -H	<i>d(br)</i> 2.40	1 $\beta$ ,2 $\alpha$ = 10		
2 $\alpha$ -H	<i>m</i> 1.65	1,9 = 1		
2 $\beta$ -H	<i>m</i> 2.2	2 $\alpha$ ,2 $\beta$ = 17	<i>m</i> 2.3	2 $\alpha$ ,3 $\beta$ = 11
3 $\beta$ -H	<i>ddd</i> 4.92	2 $\alpha$ ,3 $\beta$ = 11	<i>ddd</i> 4.85	2 $\beta$ ,3 $\beta$ = 4
4 $\alpha$ -H	<i>m</i> 2.1	2 $\beta$ ,3 $\beta$ = 4	<i>m</i> 2.1	3 $\beta$ ,4 $\alpha$ = 11
6 $\alpha$ -H		3 $\beta$ ,4 $\alpha$ = 11		4 $\alpha$ ,15 = 7
6 $\beta$ -H		4 $\alpha$ ,15 = 7		6 $\alpha$ ,6 $\beta$ = 13
7 $\alpha$ -H	<i>dd</i> 3.12	6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ = 5	—	
9-H	<i>d</i> 5.78	6 $\beta$ ,7 $\alpha$ = 13	<i>d</i> 5.79	
12-H	<i>dq</i> 4.98	12,12' = 1.5	<i>s</i> 2.11	
12'-H	<i>s(br)</i> 4.82	12,13 = 1		
13-H	<i>s(br)</i> 1.74		<i>s</i> 1.86	
14-H	<i>s</i> 1.24		<i>s</i> 1.03	
15-H	<i>d</i> 0.92		<i>s</i> 0.98	
OCOR	<i>qq</i> 6.86		<i>s</i> 2.07	
	<i>dq</i> 1.80			
	<i>dq</i> 1.84			

angegebenen Konstitutionen vereinbar. Die wesentlichen <sup>1</sup>H-NMR-Daten sind in der Tabelle 13 zusammengestellt.

Neben Triterpenen enthalten alle drei Arten der Kleinia-Gruppe mehrere Sesquiterpene. In kleiner Menge isoliert man Kessan (147) und Caryophyllenepoxid (146). In hoher Konzentration liegt dagegen ein sehr schwer trennbares Gemisch von zwei  $\gamma$ -Methylsenecio-säureestern vor. Nach Verseifung erhält man neben Oblodiol (151) ein isomeres Diol, dem die Konstitution 153 zukommen muß. Mit Chromsäure erhält man das Keton 154, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum noch einmal die Stereochemie bestätigt; das 2 $\beta$ -H gelangt in den Deshielding-Bereich der 4-OH-Gruppe und wird daher zu tiefen Feldern verschoben. Von Oblodiol werden noch zwei weitere Ester, das Angelicat 149 und das Tiglat 150 isoliert. Die Hydrierung von 154 liefert das gleiche Keton (155) wie das aus Oblodiol nach Oxydation und Hydrierung erhaltene.

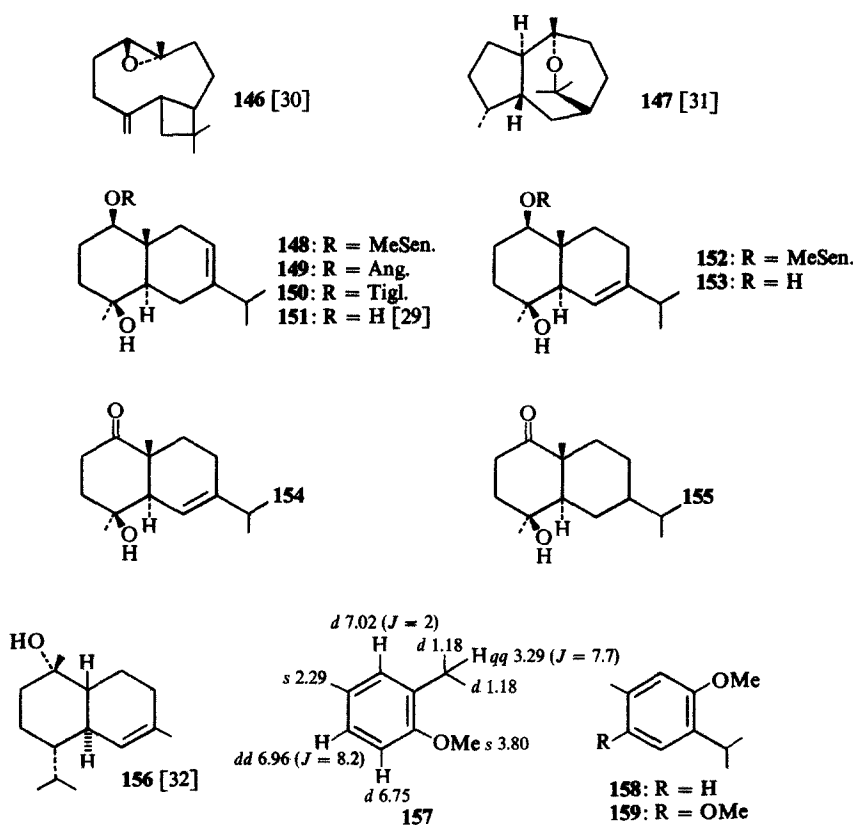
Weiterhin isoliert man aus den oberirdischen Teilen von *S. phenolithicus* Cadinol T (156).



Schema 11.

Tabelle 13.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Lupan-Derivate ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	128	130	133	135	137	139	141	143	129	134	138	142	131	144
Me	s 1.07 s 1.02 s 0.98 s 0.95 s 0.93 s(br) 1.69	s 0.83 s 0.76 s 1.03 s 0.99 s 0.97 s(br) 1.68	s 1.07 s 1.02 s 0.98 s 0.96 s 0.78 d 0.99(6)	s 1.07 s 0.97 s 0.97 s 0.93 s 0.79 d 0.93(6)	s 1.09 s 1.09 s 1.05 s 1.06 s 0.82 d 0.93	s 1.00 s 0.96 s 1.00 s 0.96 s 0.79 d 0.92(6)	s 1.06 s 1.06 s 0.97 s 0.91 s 0.80 d 1.12(6)	s 0.95 s 0.95 s 1.01 s 0.94 s 0.88 d 0.93(6)	s 1.07 s 1.02 s 1.00 s 0.98 s 0.94 s(br) 1.71	s 1.07 s 1.00 s 1.00 s 0.96 s 0.84 d 0.79(6)	s 1.09 s 1.06 s 1.05 s 0.93 s 0.84 d 1.08(6)	s 1.05 s 1.05 s 0.92 s 0.92 s 0.81 d 1.13(6)	s 1.12 s 1.08 s 1.03 s 0.94 s 0.76 d 1.00(6)	s 1.07 s 0.97 s 0.88(9) s 0.70 d 1.00(6)
olef. H	s(br) 4.61 s(br) 4.74	s(br) 4.59 s(br) 4.69	s(br) 5.12	s(br) 5.18	t(br) 5.29†	t(br) 5.14†	t(br) 5.29†	t(br) 5.19†	s(br) 4.66 s(br) 4.78	s(br) 5.28	t(br) 5.34†	t(br) 5.36†	s(br) 4.88	t(br) 5.19†
CO <sub>2</sub> Me	s 3.68	—	s 3.68	—	s 3.61	—	s 3.62	—	—	—	—	—	—	—
CHO	—	—	—	—	—	—	—	—	d 9.69§	s 9.36	s 9.30	s 9.38	—	—
CH <sub>2</sub> OH	—	{ d 3.82* d 3.34*	—	{ d 3.67* d 3.45*	—	m 3.5	—	m 3.5	—	—	—	—	—	—
3 $\alpha$ -H	—	dd 3.21†	—	dd 3.20†	—	—	—	—	—	—	—	—	—	dd 4.50†
OAc	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	s 2.05

\*  $J = 10.5$  Hz; †  $J = 12, 6$ ; ‡  $J = 3.5$ ; §  $J = 1.5$ 

Schema 12.

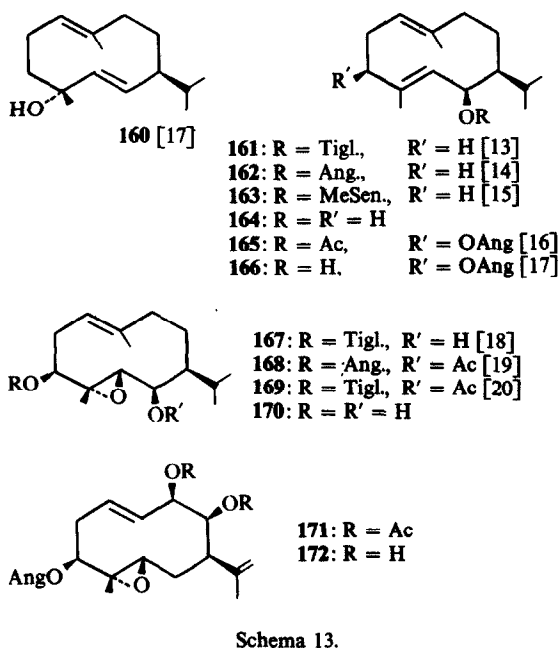
Tabelle 14.  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von 148–154 ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	148	149	150	152	153	154
1 $\alpha$ -H	dd 4.58*	dd 4.58*	dd 4.57*	m 4.68	dd 3.32	—
2 $\beta$ -H	—	—	—	—	—	ddd 3.07†
8-H	s(br) 5.30	s(br) 5.27	s(br) 5.33	s(br) 5.47	s(br) 5.45	s(br) 5.46
12-H	{ d 1.03†	{ d 1.03†	{ d 1.02†	{ d 1.05†	{ d 1.01†	{ d 1.03†
13-H						
14-H	s 1.19	s 1.18	s 1.20	s 1.20	s 1.21	s 1.32
15-H	s 1.05	s 1.05	s 1.05	s 0.99	s 0.96	s 1.24
OCOR	tq 5.67 d 2.17 q(br) 2.19	qq 5.96 dq 1.96 dq 1.86	qq 6.83 s(br) 1.82(6)	tq 5.67 d 2.17 q(br) 2.19	—	—

\*  $J = 11, 4$ ; †  $J = 7$ ; ‡  $J = 14, 14, 6$ .

In kleiner Menge isoliert man weiterhin ein Isomeres von Thymolmethylether, dem nach den spektroskopischen Daten die Konstitution 157 zukommen muß. Den isomeren Thymolmethylether (158) und den Dimethylether 159 isoliert man ebenfalls aus einigen Arten.

Weiterhin enthalten die Vertreter der *Kleinia*-Gruppe mehrere Germacren-Derivate. Auch hier lassen sich die Konstitutionen durch eingehende  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen klären. Es handelt sich danach um die Verbindungen 160–163, 165 und 167–169.



Die relative Stellung der Esterreste bei 165 läßt sich aus dem NMR-Spektrum des durch partielle Verseifung erhaltenen Monoesters 166 ermitteln. 168 und 169 geben mit Alanat das entsprechende Diol 170. Wegen der Flexibilität der 10-Ringsysteme sind die NMR-Spektren teilweise erst bei höheren Temperaturen klar interpretierbar. Durch Entkopplungen sowie durch

Zusatz von  $\text{Eu(fod)}_3$  lassen sich alle Konfigurationen festlegen. Auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Diols 170 ist gut mit der Konstitution vereinbar.

Die oberirdischen Teile von *S. platyphylloides* enthalten ein weiteres Germacren-Derivat der Summenformel  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_7$ , bei dem es sich nach dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum um ein Epoxid mit zwei Acetatgruppen und einen Anglicat-Rest handelt. Das NMR-Spektrum läßt weiter erkennen, daß die Esterreste an C-3, C-7 und C-8 stehen müssen, wobei jedoch nicht zu entscheiden ist, welcher Rest jeweils an den betreffenden C-Atomen steht. Durch partielle Verseifung zu einem Dioxangelicat ist jedoch die Frage eindeutig zu beantworten, da jetzt die Signale für 7-H und 8-H zu höheren Feldern verschoben werden. Demnach kommt dem Naturstoff die Konstitution 171 zu.

Tabelle 16. NMR-Daten von 171 und 172 ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	171	172
	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CDCl}_3$ ( $\text{CDCl}_3$ )
1-H	<i>t</i> 5.37	<i>t</i> 5.07
2-H	<i>ddd</i> 2.50	<i>m</i> 2.4
2'-H	<i>ddd</i> 2.35	
3 $\alpha$ -H	<i>dd</i> 5.17	<i>m</i> 5.2
5 $\alpha$ -H	<i>d</i> 2.67	<i>d</i> 3.21
8-H	<i>d</i> 5.31	<i>dd</i> 3.81*
9-H	<i>d(br)</i> 5.55	<i>d</i> 3.70
12-H	<i>s(br)</i> 5.19	<i>s(br)</i> 5.21
12'-H	<i>s(br)</i> 5.00	<i>s(br)</i> 5.04
13-H	<i>s(br)</i> 1.61	<i>s(br)</i> 1.65
14-H	<i>s</i> 1.12	<i>s</i> 1.34
15-H	<i>s(br)</i> 1.66	<i>s(br)</i> 1.70
OCOR	<i>m</i> 5.76 (1H) <i>m</i> 2.01 (6H)	<i>qq</i> 6.08 <i>dq</i> 1.99 <i>dq</i> 1.91
OAc	<i>s</i> 1.82 <i>s</i> 1.79	<i>s</i> 2.07 <i>s</i> 2.09
		OH <i>d</i> 3.09*

$J$  (Hz): 1,2 = 6.5; 2,2' = 13; 2,3 = 6.5; 5,6 $\alpha$  = 6; 8,9 = 4. \* 8, OH = 10.

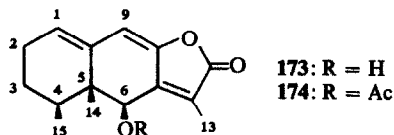
Die Wurzeln von *S. vellereus* enthalten neben Furanoremonophilanen ein Lacton der Summenformel  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$  mit einem UV-Maximum bei 334 nm. Das IR-Spektrum

Tabelle 15.  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von 160–170 ( $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	1-H	3-H	5-H	6-H	12-H	13-H	14-H	15-H	L.M.
160	<i>dd</i> 4.97		<i>d</i> 5.06	<i>dd</i> 5.30	<i>d</i> 0.95	<i>d</i> 0.91	<i>s</i> 1.12	<i>dd</i> 1.59	$\text{C}_6\text{D}_6$
161	<i>m</i> 4.92		<i>d(br)</i> 5.11	<i>d(br)</i> 6.06	<i>d</i> 1.07	<i>d</i> 0.99	<i>s</i> 1.46	<i>s</i> 1.45	$\text{C}_6\text{D}_6$
162	<i>m</i> 4.95		<i>d(br)</i> 4.91	<i>d(br)</i> 5.69	<i>d</i> 0.96	<i>d</i> 0.95	<i>s</i> 1.60	<i>s</i> 1.57	$\text{CCl}_4$
163	<i>m</i> 4.86		<i>m</i> 4.86	<i>d(br)</i> 5.58	<i>d</i> 0.93		<i>s</i> 1.54		$\text{CDCl}_3$
164	<i>m</i> 4.90		<i>m</i> 4.90	<i>d(br)</i> 4.51	<i>d</i> 0.99	<i>d</i> 0.97	<i>s</i> 1.57	<i>s</i> 1.44	$\text{CCl}_4$
165	<i>d(br)</i> 5.21	<i>dd</i> 5.86	<i>d</i> 5.33	<i>dd</i> 5.98	<i>d</i> 1.19	<i>d</i> 1.12	<i>s</i> 1.49	<i>s</i> 1.31	$\text{C}_6\text{D}_6$
166	<i>d(br)</i> 4.95	<i>dd</i> 5.47	<i>d</i> 5.38	<i>dd</i> 4.67	<i>d</i> 1.16	<i>d</i> 1.15	<i>s</i> 1.56	<i>s</i> 1.36	$\text{C}_6\text{D}_6$
167	<i>m</i> 5.09	<i>ddd</i> 5.45	<i>d</i> 2.85	<i>dd</i> 3.68	<i>d</i> 1.16	<i>d</i> 1.00	<i>s</i> 1.04	<i>s</i> 1.56	$\text{C}_6\text{D}_6$ 76°
168	<i>m</i> 5.23	<i>ddd</i> 5.75	<i>d</i> 2.97	<i>dd</i> 5.30	<i>d</i> 1.15	<i>d</i> 1.08	<i>s</i> 1.16	<i>s</i> 1.59	$\text{C}_6\text{D}_6$ 76°
169	<i>m</i> 5.24	<i>ddd</i> 5.76	<i>d</i> 2.99	<i>dd</i> 5.33	<i>d</i> 1.21	<i>d</i> 1.11	<i>s</i> 1.07	<i>s</i> 1.60	$\text{C}_6\text{D}_6$ 76°
170	<i>m</i> 4.96	<i>ddd</i> 4.22	<i>d</i> 2.71	<i>dd</i> 3.70	<i>d</i> 1.18	<i>d</i> 0.98	<i>s</i> 1.62	<i>s</i> 1.56	$\text{C}_6\text{D}_6$ 72°

Kopplungskonstanten [ $J$  (Hz)]: 11,12 = 11,13 = 7; 161–165: 5,6 = 7. 165/166: 1,2 = 12; 2 $\alpha$ ,2 $\beta$  = 13; 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$  = 5; 2 $\beta$ ,3 $\alpha$  = 11; 6,7 = 1; 160: 1,2 = 12; 5,6 = 15; 6,7 = 10; 167–170: 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$  = 5; 2 $\beta$ ,3 $\alpha$  = 12; 5,6 = 7; 6,7 = 1.5. Signale der Esterreste: 161 (Tigl): *qq* 6.96, *dq* 1.88, *dq* 1.52; 162 (Ang): *qq* 5.79, *dq* 2.04, *dq* 1.89; 163 (MeSen): *q(br)* 5.53, *d* 2.11; 165 (Ang, Ac): *qq* 5.78, *dq* 2.10, *dq* 1.95, *s* 1.75; 166 (Ang): *qq* 5.78, *dq* 2.03, *dq* 1.88; 167 (Tigl): *qq* 6.95, *dq* 1.81, *dq* 1.48; 168 (Ang, Ac): *qq* 5.79, *dq* 2.04, *dq* 1.89, *s* 1.75; 169 (Tigl, Ac): *qq* 6.96, *dq* 1.88, *dq* 1.52, *s* 1.75. 170 ( $^{13}\text{C}$ -Signale in ppm): C-1 *d* 127.5; C-2 *t* 44.4; C-3 *d* 70.9; C-4 *s* 60.5; C-5 *d* 72.1; C-6 *d* 69.4; C-7 *d* 49.5; C-8 *t* 24.3; C-9 *t* 38.6; C-10 *s* 132.1; C-11 *d* 25.2; C-12, C-13 *q* 21.5, *q* 23.9; C-14 *q* 16.6; C-15 *q* 20.7 ( $\text{CDCl}_3$ ).

zeigt die Anwesenheit eines Fünfringlactons und einer Hydroxylgruppe. Die NMR-Daten sind nur vereinbar mit der Konstitution 173. Auch die Daten des durch Acetylierung erhaltenen Acetats stehen damit im Einklang. Es handelt sich also um 6 $\beta$ -Hydroxyligularenolid:



Schema 14.

Tabelle 17.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von 173–174 ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ -Werte, TMS al innerer Standard, 270 MHz)

	173	174
1-H	<i>t</i> 6.03	<i>t</i> 5.97
2-H	<i>m</i> 2.27	<i>m</i> 2.27
3-H	<i>m</i> 1.63	<i>m</i> 1.61
4 $\alpha$ -H	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0
6 $\alpha$ -H	<i>s</i> 4.54	<i>s</i> 5.83
9-H	<i>s(br)</i> 6.00	<i>s(br)</i> 6.03
13-H	<i>s</i> 2.04	<i>s</i> 2.06
14-H	<i>s</i> 0.89	<i>s</i> 0.96
15-H	<i>d</i> 1.02	<i>d</i> 0.93
OAc	—	<i>s</i> 2.04

$$J_{1,2} = 4 \text{ Hz}; J_{4,15} = 7.$$

#### ZUSAMMENFASSUNG

Überblickt man das jetzt vorliegende Material über die Gattung *Senecio*, so bestätigt sich die schon eingangs erwähnte Feststellung, daß in dieser Gattung neben Pyrrolizidin-Alkaloiden Furanoeremophilane besonders verbreitet sind, jedoch enthalten ca. die Hälfte der bisher untersuchten Arten keine derartigen Verbindungen. An

ihre Stelle treten relativ häufig Sesquiterpene, die z.T. als biogenetische Vorstufen der Furane angesehen werden können. Eine weitere Gruppe enthält *p*-Hydroxyacetophenon-Derivate vom Typ des Euparins (67). Diese Verbindungen findet man jedoch auch in Vertretern der Tribus Eupatorieae, Astereae und Heliantheae, so daß ihre chemotaxonomische Bedeutung wahrscheinlich gering ist. Eine besondere Stellung nehmen offenbar die Vertreter der Sektion *Kleinia* ein. Hier sind Triterpene vom Lupon-Typ die Hauptinhaltsstoffe. An die Stelle von Eremophilan-Derivaten treten hauptsächlich Eudesman-Derivate, wenngleich auch andere Typen, vor allem Germacrene, in kleineren Mengen vorkommen. Offenbar ist die Fähigkeit, aus den Grundtypen über Eremophilane die Furanesesquiterpene aufzubauen, in der Gattung *Senecio* nur teilweise vorhanden. Dabei stellt sich, wie in ähnlichen Fällen die Frage, ob diese Fähigkeit im Verlaufe der Evolution verloren gegangen ist oder ob sie bei den betreffenden Arten noch nicht vorhanden ist. Diese Frage dürfte für viele chemotaxonomische Probleme von besonderer Bedeutung sein. Das gleiche gilt für die Frage nach der Zahl der notwendigen Biogeneseschritte zur Bildung der Endprodukte. Offen ist auch die Bedeutung der Konzentrationen bestimmter Verbindungen, die von Art zu Art sehr schwanken können. Interessant sind die beiden unterschiedlichen Wege zur Ausbildung aromatischer Verbindungen vom Typ 44–53, bei dem unter Methylwanderung die Aromatisierung erfolgt, und dem vom Typ 110–114, wo die Methylgruppe offenbar durch oxydativen Abbau entfernt wird. Derartige Norsesquiterpene kommen auch in *Ligularia*-Arten vor. Die Isolierung des Oxepin-Derivats 114 ist besonders interessant im Hinblick auf den postulierten Mechanismus zur Einführung phenolischer OH-Gruppen.

Eine klare Differenzierung der Gattung *Senecio* von den Nachbargruppen von der Seite der Inhaltsstoffe her, ist nach wie vor problematisch. Wahrscheinlich kann erst nach erfolgter systematischer Neugruppierung der Subtribus Senecioninae, die seit einiger Zeit angestrebt wird [33], beurteilt werden, wie weit die bisher bekannten Inhaltsstoffe für die Systematik dieser schwierigen Gruppe bedeutungsvoll sind.

## ZUSAMMENSTELLUNG DER UNTERSUCHTEN ARTEN UND IHRE INHALTSSTOFFE

### A. Furanoeremophilane enthaltende

Pflanze und Herkunft (B.G. = Botanischer Garten)	Wurzeln (= W)	oberirdische Teile (= BL)
<i>Senecio arachnoides</i> Scop. (B. G. Frankfurt) Herbar-Nr. 76-283	280 g W.: 300 mg 21, 50 mg 22, 50 mg 26	700 g BL.: 50 mg 72, 50 mg 21, 200 mg 22, 200 mg 26
<i>S. aureus</i> L. (B.G. Kopenhagen) Herbar-Nr. 76-291	280 g W.: 50 mg 44, 40 mg 11, 30 mg 12, 40 mg 10, 3.5 mg 15 und 4 mg 6 $\alpha$ -15	600 g BL.: 20 mg 4, 15 mg 11, 12 mg 10
<i>S. brachychaetus</i> DC. (B.G. Neuchatel) Herbar-Nr. 76-290	200 g W.: 10 mg 72, 40 mg 3 (E-PE 1:1), 40 mg 4 (E-PE 1:1), 40 mg 11 und 40 mg 13	300 g BL.: 80 mg 72, 30 mg 126
<i>S. chrysanthemoides</i> DC.	1 kg W.: 20 mg 68	2 kg BL.: 25 mg 22, 10 mg 126, 8 mg 21

## A. Furanoeremophilane enthaltende

Pflanze und Herkunft (B.G. = Botanischer Garten)	Wurzeln (= W)	oberirdische Teile (= BL)
<i>S. cineraria</i> DC. (B.G. Liege) Herbar-Nr. 76-8	200 g W.: 19 mg 103, 50 mg 2, 150 mg 45, 400 mg 11, 280 mg 38, 17 mg 37	10 kg Bl.: 170 mg 72, 40 mg 93, 40 mg 90 und 91 (ca 1:1), 90 mg 94, 25 mg 81, 25 mg 82, 3 mg Vanillin
<i>S. coriaceus</i> Ait. (B.G. Swansea) Herbar-Nr. 76-309	100 g W.: 100 mg 23, 50 mg 21, 60 mg 3, 30 mg 5	300 g Bl.: 5 mg 23, 100 mg 42 und 43 (ca 1:1)
<i>S. deppeanus</i> Hemsl. (Dr. King, Guatemala) Herbar-Nr. 7134	150 g W.: 1 mg 85, 6 mg 72, 30 mg 8, 20 mg 7	200 g Bl.: 60 mg 72, 40 mg 8, 300 mg 7
<i>S. doria</i> L. (B.G. Liege) Herbar-Nr. 76-48	800 g W.: 700 mg 23, 200 mg 24,	8 kg Bl.: 75 mg 70, 2 g 42 und 43 (ca 1:1) (E-PE 1:1)
<i>S. elegans</i> L.* (B.G. Dijon) Herbar-Nr. 76-37	300 g W.: 170 mg 121	6 kg Bl.: 100 mg 78, 30 mg 74, 20 mg 158, 350 mg 121, 200 mg 7, 500 mg 9, 40 mg 29, 40 mg 30
<i>S. erraticus</i> Bertol. (B.G. Gießen) Herbar-Nr. 76-308a	300 g W.: 8 mg 38, 4 mg 37, 8 mg 11	1 kg Bl.: 30 mg 72
<i>S. fluviatilis</i> Wallr. (B.G. Amsterdam) Herbar-Nr. 76-364	50 g W.: 3 mg 39 (E-PE 1:3), 3 mg 40, 2 mg 17, 2 mg 18	100 g Bl.: 40 mg 70
<i>S. inaequidens</i> DC. (B.G. Liege) Herbar-Nr. 76-362	600 g W.: 10 mg 72, 50 mg 48, 8 mg 50, 15 mg 55 (E-PE 1:1), 20 mg 104, 15 mg 109 (E-PE 1:1)	13 kg Bl.: 300 mg 48, 40 mg 12, 60 mg 13, 100 mg 55 (E-PE 1:1), 100 mg 58, 200 mg 56 (E-PE 1:1) 100 mg 59 (E-PE 1:1)
<i>S. lautus</i> Soland. B.G. Kopenhagen) Herbar-Nr. 76-23	30 g W.:	700 g Bl.: 40 mg 16, 40 mg 18
<i>S. lyraticus</i> Reichb. (B.G. Kopenhagen) Herbar-Nr. 76-302	200 g W.: 50 mg 1	1.5 kg Bl.: 50 mg 72, 15 mg 98 und 94 (ca 1:1)
<i>S. macrophyllus</i> M.B. (B.G. Modena) Herbar-Nr. 76-20	15 g W.: 10 mg 23, 3 mg 24, 30 mg 3, 15 mg 5, 1 mg 11	70 mg Bl.: 30 mg 43
<i>S. maritimus</i> L. (B.G. Pallanza) Herbar-Nr. 76-13	400 g W.: 220 mg 45, 110 mg 38, 36 mg 11, 10 mg 37	15 kg Bl.: 300 mg 72, 200 mg 93 (2-trans), 40 mg 93 (2-cis), 70 mg 91, 90 mg 94
<i>S. othonnae</i> Bieb. (B.G. Vilar) Herbar-Nr. 76-292	700 g W.: 500 mg 74, 330 mg 1 (E-PE 1:20), 1.3 g 48, 40 mg 50 (E-PE 1:3), 50 mg 51 (E-PE 1:3), 37 mg 47, 20 mg 49 (E-PE 1:1), 130 mg 46 (E-PE 1:1), 100 mg 52 (E-PE 1:1), 16 mg 53 (E-PE 2:1)	1 kg Bl.: 16 mg 81, 20 mg 82, 50 mg 49, 30 mg 48, 40 mg 52
<i>S. paludosus</i> L. (B.G. Leipzig) Herbar-Nr. 76-65	650 g W.: 50 mg 44, 12 mg 40, 5 mg 37	1.3 kg Bl.:
<i>S. petasites</i> DC. (B.G. Pallanza) Herbar-Nr. 76-17	20 g W.: 5 mg 45, 5 mg 38, 3 mg 11	300 g Bl.: 2 mg 95, 3 mg 93
<i>S. ruthenensis</i> Maz. et Timb. (B.G. Neuchatel) Herbar-Nr. 76-303	150 g W.: 150 mg 21, 200 mg 26, 150 mg 22, 40 mg 33	200 g Bl.: 10 mg 72, 60 mg 21, 40 mg 22, 80 mg 26
<i>S. suaveolens</i> Ell. Sketch. (B.G. Pallanza) Herbar-Nr. 76-38	450 g W.: 330 mg 44, 16 mg 40, 45 mg 37, 50 mg 12	3 kg. Bl.: 100 mg 72, 50 mg 125a, 25 mg 18 und 19 (ca 1:1), 15 mg 11
<i>S. sylvaticus</i> L. (B.G. Coimbra) Herbar-Nr. 76-28	500 g W.: 16 mg 74, 18 mg 78, 40 mg 21, 20 mg 11	1.3 kg Bl.: 30 mg 116, 30 mg 117, 30 mg 118
<i>S. umbrosus</i> Waldst. et Kit. (B.G. Budapest) Herbar-Nr. 76-305	200 g W.: 50 mg 23, 50 mg 25, 20 mg 6 (E-PE 1:1), 10 mg 20	1 kg Bl.: 5 mg 72, 30 mg 6, 30 mg 20

<i>S. vellereus</i> Franch. (B.G. Kopenhagen) Herbar-Nr. 76-310	200 g W.: 100 mg <b>71</b> , 2 g <b>23</b> , 100 mg <b>3</b> und <b>5</b> (ca 3:1), 10 mg <b>11</b> und <b>14</b> (ca 2:1), 10 mg <b>39</b> (E-PE 1:1), 15 mg <b>31</b> , 5 mg <b>32</b> (E-PE 1:1), 20 mg <b>34</b> und <b>35</b> (ca 3:1), 20 mg <b>27</b> (E-PE 1:1), 10 mg <b>28</b> (E-PE 1:1), 20 mg <b>173</b> (E-PE 1:1)	1 kg Bl.: 10 mg <b>17</b> , 20 mg <b>20</b> , 20 mg <b>18</b> , 20 mg <b>42</b> , 20 mg <b>41</b> , 10 mg <b>22</b>
---	--	---

## B. Andere Sesquiterpene enthaltende Arten

Pflanze und Herkunft	Wurzeln	oberirdische Teil
<i>S. adonifolius</i> Loisl. (B.G. Liege) Herbar-Nr. 76-11	150 g W.: 100 mg <b>102</b>	1 kg Bl.: 40 mg <b>81</b> , 30 mg <b>82</b>
<i>S. bicolor</i> (Willd.) Tod. (B.G. Brüssel) Herbar-Nr. 76-33	300 g W.: 4 mg <b>74</b> , 70 mg <b>116</b>	5 kg Bl.: 200 mg <b>72</b> , 200 mg <b>70</b> , 300 mg <b>116</b>
<i>S. capitatus</i> (Wahlenb.) Steudel (B.G. Neuchatel) Herbar-Nr. 76-284	500 g W.: 50 mg <b>122</b> , 25 mg <b>123</b> , 150 mg <b>124</b> (E-PE 1:3)	2 kg Bl.: 200 mg <b>74</b> , 4 mg <b>70</b> , 150 mg <b>123</b> und <b>124</b> (ca 1:2)
<i>S. crassulifolius</i> (Sch. Bip.) DC. (Südafrika) Herbar-Nr. 73-8	300 g W.: 40 mg <b>78</b> , 20 mg <b>72</b> , 1 g <b>149</b> , 150 mg <b>162</b> , 700 mg <b>161</b> , 100 mg <b>131</b> , 3 g <b>127</b> , <b>132</b> und <b>136</b> (2:1:2), 200 mg <b>129</b> , <b>134</b> und <b>138</b> (ca 1:10:5)	1 kg Bl.: 100 mg <b>72</b> , 100 mg <b>78</b> , 50 mg <b>131</b> , 400 mg <b>129</b> , <b>134</b> und <b>138</b> (ca 1:1:1), 4 g <b>127</b> , <b>132</b> und <b>136</b> (ca 2:1:1), 1.3 g <b>161</b> , 1 g <b>150</b> und <b>149</b> (ca 1:1)
<i>S. ficoides</i> Harv. (Südafrika) Herbar-Nr. 73-7	200 g W.: 10 mg <b>72</b> , 40 mg <b>77</b> , 100 mg <b>126</b> , 250 mg <b>129</b> , <b>134</b> und <b>138</b> (ca 1:5:5), 1 g <b>127</b> , <b>136</b> und <b>140</b> (ca 1:10:10), 20 mg <b>165</b>	2 kg Bl.: 800 mg <b>167</b> (E-PE 1:1), 200 mg <b>168</b> (E-PE 1:3), 200 mg <b>169</b> (E-PE 1:3), 100 mg <b>144</b> (E-PE 1:10), 300 mg <b>127</b> , <b>136</b> und <b>140</b> (ca 2:2:1), 200 mg <b>129</b> , <b>134</b> und <b>138</b> (ca 1:10:10)
<i>S. grisebachii</i> Baker var. <i>balansae</i> (B.G. Kopenhagen) Herbar-Nr. 76-36	500 g W.: 150 mg <b>116</b>	1.5 kg Bl.: 200 mg <b>72</b> , 1.5 g <b>116</b> , 10 mg <b>120</b>
<i>S. helenitis</i> (L.) Schinz. et Thell (B.G. Göttingen) Herbar-Nr. 76-287	100 g W.: 5 mg <b>76</b>	50 g Bl.:—
<i>S. phonolithicus</i> Dtr. (Südafrika) Herbar-Nr. 73-3	500 g W.: 10 mg <b>78</b> , 13 mg <b>75</b> , 10 mg <b>147</b> , 14 mg <b>163</b> (E-PE 1:10), 10 mg <b>156</b> , 50 mg <b>148</b> (E-PE 1:1), 50 mg <b>152</b> (E-PE 1:1), 400 mg <b>127</b> , <b>132</b> , <b>136</b> und <b>140</b> (ca 2:2:1:1), 15 mg <b>61</b>	10 kg Bl.: 250 mg <b>78</b> , 260 mg <b>77</b> , 14 mg <b>147</b> , 13 mg <b>157</b> (E-PE 1:20), 7 mg <b>163</b> (E-PE 1:10), 12 mg <b>160</b> (E-PE 1:3), 50 mg <b>156</b> (E-PE 1:3), 5 g <b>148</b> und <b>152</b> (ca 1:1), 10 g <b>127</b> , <b>132</b> , <b>136</b> und <b>140</b> (ca 2:2:1:1), 300 mg <b>129</b> , <b>134</b> , <b>138</b> und <b>142</b> (ca 2:2:1:1), 200 mg <b>126</b> , 100 mg <b>131</b> (E-PE 1:10), 30 mg <b>145</b> , 20 mg <b>146</b>
<i>S. platyphylloides</i> Somm. et Levier (B.G. Dresden) Herbar-Nr. 76-48	1.5 kg W.: 0.1 mg <b>83</b> , 0.5 mg <b>84</b> , 50 mg <b>76</b> , 20 mg <b>112</b> (E-PE 1:1), 40 mg <b>114</b> (E-PE 1:1)	500 g Bl.: 20 mg <b>72</b> , 20 mg <b>73</b> , 35 mg <b>171</b> (E-PE 1:1)
<i>S. syringifolius</i> O. Hoffm. (East African Herbar)	—	150 g Bl.: 4 mg <b>72</b>
<i>S. viscosus</i> L. (B.G. Liege) Herbar-Nr. 76-46	100 g W.: 40 mg <b>116</b>	2 kg Bl.: 100 mg <b>116</b>

## C. Diverse Inhaltsstoffe enthaltende Arten

Pflanze und Herkunft	Wurzel	oberirdische Teile
<i>S. aetnensis</i> Jan. (B.G. Dresden) 76-48	300 g W.: 8 mg <b>64</b> , 25 mg <b>62</b> , 8 mg <b>105</b> (E-PE 1:1)	5 kg Bl.: 20 mg <b>62</b> , 40 mg <b>64</b> , 60 mg <b>105</b>
<i>S. alpinus</i> (L.) Scop. (B.G. Haren) 76-4	2 kg W.: 50 mg MeCH=CHCO <sub>2</sub> H	7 kg Bl.: 25 mg Me(CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>3</sub> (CH) <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> H, 10 mg <b>81</b> , 25 mg <b>82</b>
<i>S. aquaticus</i> Hill. (B.G. Haren) 76-21	300 g W.:	3 kg Bl.: 15 mg <b>81</b> , 20 mg <b>82</b>
<i>S. echinatus</i> DC. (B.G. Kopenhagen) 76-42	200 g W.: 75 mg <b>67</b>	200 g Bl.: 2 mg <b>67</b>



<i>S. erucifolius</i> L. (B.G. Liege) 76-43	60 g W.: 60 mg 96	200 g Bl.: 20 mg 97
<i>S. joppensis</i> Dinsm. (Prof. Praefcke, Israel)	50 g W.: 10 mg 67, 10 mg 64	100 g Bl.: 20 mg 67, 15 mg 64, 20 mg 6-Desoxy-7-methoxytoxol, 20 mg 6-Desoxy-7-methoxy-2- $\beta$ -angeloyloxytoxol
<i>S. leucanthemifolius</i> Poir. (B.G. Kopenhagen) 76-30	500 g W.: 14 mg 67, 14 mg 69, 11 mg 68	8 kg Bl.: 20 mg 64, 120 mg 67, 43 mg 60, 8 mg 68
<i>S. palmatus</i> Pall. (B.G. Turku) 76-64	100 g W.: 10 mg 87, 20 mg 89, 12 mg 88, 3 mg 86	150 g Bl.: 3 mg 89, 0.5 mg 87, 10 mg 88
<i>S. rodriguezii</i> Willk. (B.G. Liege) 76-289	10 g W.:	50 g Bl.: 1 mg 67, 1 mg 68, 2 mg 64, 3 mg 65 (E-PE 1:1)
<i>S. rupestris</i> Waldst. et Kit. (B.G. Neuchatel) 76-285	300 g W.: 100 mg 76, 12 mg 159, 130 mg 64, 30 mg 68	2 kg Bl.: 25 mg 67, 20 mg 68
<i>S. spathulaefolius</i> DC. (B.G. Neuchatel) 76-288	100 g W.:	200 g Bl.:
<i>S. squalidus</i> L. (B.G. Dijon) 76-29	500 g W.: 10 mg 69	10 kg Bl.: 30 mg 67, 20 mg 79, 5 mg 80, 25 mg 64, 25 mg 65
<i>S. subalpinus</i> Koch (B.G. Turku) 76-3	1 kg W.:	3 kg Bl.: 8 mg 81, 10 mg 82
<i>S. tussilaginis</i> Less. (B.G. Kopenhagen) 76-44	300 g W.: 100 mg 67, 30 mg 66	500 g Bl.: 10 mg 67
<i>S. vernalis</i> Waldst. et Kit. (B.G. Besancon) 74-7	500 g W.: 20 mg 67, 30 mg 68	1.7 kg Bl.: 100 mg 67, 100 mg 68
<i>S. webbii</i> (Sch. Bip) Christ (B.G. Kopenhagen) 76-43	300 g W.: 300 mg 67, 20 mg 64, 50 mg 66	2 kg Bl.: 15 mg 67, 10 mg 64 und 66 (ca 1:2)

\* vgl. *S. elegans* L. aus Südafrika [1a].

#### EXPERIMENTELLES

IR. Beckman IR 9,  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CHCl}_3$ ;  $^1\text{H-NMR}$ . Bruker WH 270 bzw. Varian HA 100,  $^{13}\text{C-NMR}$ . Varian CFT 20,  $\delta$ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard; MS. Varian MAT 711 bzw. 311 A, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer Polarimeter,  $\text{CHCl}_3$ .

Die in der Tabelle der Arten angegebenen Orte und Ziffern geben die Herkunft der Samen sowie die Herbar-Nr. an. Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man bei RT mit Ether-Petrol (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und dann weiter durch DC (Si gel, GF 254). Dabei wurden Fraktionen, die reich an gesättigten langkettigen Paraffinen waren, mit MeOH digeriert und so diese Verbindungen abgetrennt. Als Laufmittel dienten Ether-Petrol (= E-PE)-Gemische. Carbonsäuregemische wurden vorher mit Diazomethan verestert. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren. Die Mengen bei schwer trennbaren Gemischen mußten z.T. aus dem rohen NMR-Spektrum abgeschätzt werden.

*Furanoeremophil-1(10)-en(1)*. Farbloses, schnell dunkel werdendes Öl, IR.  $\text{C}=\text{C}$  1630; Furan 1565, 870  $\text{cm}^{-1}$ .  $[\alpha]_D^{20} = +58.7$  ( $c = 1.2$ ). MS.  $\text{M}^+ m/e$  216.150 (100%) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$  216.150);  $-\text{Me}$  201(41);  $-\text{CH}_2=\text{CHMe}$  (RDA) 174 (15).

*6\beta*-Angeloyloxy-9\beta-hydroxy-furanoeremophil-1(10)-en(3). Farbloses Öl, IR. OH 3600;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+ m/e$  330.183 (3%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$  330.183);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  230(42);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100). 10 mg 3 rührte man in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  1 hr mit 100 mg  $\text{MnO}_2$ . Nach DC erhielt man 7 mg 11.

*6\beta*-Isovaleryloxy-9\beta-hydroxy-furanoeremophil-1(10)-en(4). Farbloses Öl, IR. OH 3600;  $\text{CO}_2\text{R}$  1735  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+ m/e$  332.199 (3%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$  332.199);  $-\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$  230 (40);  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$  85 (60); 85  $-\text{CO}$  57 (100).

*6\beta*-Senecioyloxy-9\beta-hydroxy-furanoeremophil-1(10)-en(5). Farbloses, nicht frei von 3 erhaltenes Öl, IR. OH 3600;

$\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+ m/e$  330.183 (5%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$  330.183);  $-\text{H}_2\text{O}$  312 (4);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  230 (45);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

*6\beta*-Methacryloxy-9\beta-hydroxy-furanoeremophil-1(10)-en(6). Farbloses Öl, IR. OH 3620;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+ m/e$  316.167 (14%) (ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4$  316.167);  $-\text{H}_2\text{O}$  298 (29);  $-\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  230 (60); 230  $-\text{H}_2\text{O}$  212 (95);  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$  69 (100).

*1.10\beta*-Epoxy-6\beta-angeloyloxy- (bzw. 6\beta-Senecioyloxy-) - 9\beta-hydroxy-furanoeremophilan (27 und 28). Farbloses, nicht getrenntes Öl, IR. OH 3600;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+ m/e$  346.177 (1.5%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$  346.178);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100). 5 mg 27 und 28 gaben nach 1 hr Rühren mit 50 mg  $\text{MnO}_2$  in 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  nach DC 3 mg 34 und 35.

*1.10\beta*-Epoxy-3\alpha-hydroxy-6\beta-senecioyloxy-furanoeremophilan (32). Farbloses Öl, IR. OH 3600;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+ m/e$  346.178 (1%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$  346.178);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  246 (31);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

*1.10\beta*-Epoxy-3\alpha-acetoxy-6\beta-senecioyloxy-furanoeremophilan (33). Farbloses Öl, IR. OAc 1745;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+ m/e$  388.188 (2%) (ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_6$  388.189);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  288 (32);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

*1-Oxo-6\beta*-senecioyloxy-furanoeremophil-1(9)-en(39). Gelbliches Öl, IR.  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720;  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  1675  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+ m/e$  328.167 (12%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$  328.167);  $-\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}=\text{C}=\text{O}$  246 (60);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  228 (25);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

*6\beta*-[2-Methylbutyryloxy]-10\beta-hydroxy-3-oxofuranoeremophil-1,2-en(41). Farbloses Öl, IR. OH 3570;  $\text{CO}_2\text{R}$  1740;  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  1680  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+ m/e$  332.162 (4%) (ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_5$  332.162);  $-\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  244 (45);  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$  71 (100).

*6\beta*-Angeloyloxy- (bzw. 2-Methylbutyryloxy) -10\beta-hydroxy-3-oxofuranoeremophil-1(2)-en (42 und 43). Nicht getrenntes, farbloses Öl, IR. OH 3560;  $\text{CO}_2\text{R}$  1740;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720, 1645;

C=C—C=O 1680; Furan 1570  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 346.177 und 344.161 (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5$  346.178 und für  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$  344.161). 50 mg **42** und **43** in 3 ml MeOH erwärmte man 3 hr mit 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure zum Sieden. Nach Zugabe von Wasser nahm man in  $\text{Et}_2\text{O}$  auf, wusch neutral und reinigte durch DC (E-PE 1:10). Man erhielt 20 mg **54**, gelbliche Kristalle aus PE, Schmp. 95°. *IR.* Furan 1515; PhOMe 2820  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 240.114 (100%) (ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$  240.115) —  $^-\text{Me}$  225 (37); 225 — CO 197 (28). 50 mg **42** und **43** wurden in 3 ml MeOH mit 1 ml 2N KOH 30 min. zum Sieden erhitzt. Die erhaltenen Säuren veresterte man mit Diazomethan. Man erhielt die Methylester von Angelicasäure und 2-Methylbuttersäure, die durch ihre NMR-Spektren identifiziert wurden.

**14-Hydroxy-cacalolmethylether(46).** Farbloses Öl, *IR.* OH 3610; Aromat 1610; Furan 1570, 870  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 260.140 (100%) (ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3$  260.141); —  $^-\text{Me}$  245 (23); —  $\text{H}_2\text{O}$  242 (30); 242 —  $^-\text{Me}$  227 (35).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+14} \frac{578}{+16} \frac{546}{+22} \frac{436 \text{ nm}}{+89^\circ} (c = 1.6)$$

**14-Hydroxy-1.2-dehydrocacalolmethylether(49).** Farbloses Öl, *IR.* OH 3610; Aromat 1605; Furan 1570; C=C 1630  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 258.126 (100%) (ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$  258.126); —  $^-\text{Me}$  243 (4); — OH 241 (6); —  $\text{H}_2\text{O}$  240 (4); 240 —  $^-\text{Me}$  225 (61).

**14-Angeloyloxy-1.2-dehydrocacalolmethylether(50).** Farbloses Öl, *IR.* C=CCO<sub>2</sub>R 1710, 1650; Aromat 1600; Furan 1560  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 340.168 (100%) (ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$  340.167); — OCOC<sub>4</sub>H<sub>7</sub> 241 (74); — C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 240 (32); 240 —  $^-\text{Me}$  225 (95).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+85} \frac{578}{+87} \frac{546}{+95} \frac{436 \text{ nm}}{+157^\circ} (c = 1.8)$$

**14-Oxo-1.2-dehydrocacalolmethylether(51).** Gelbliches Öl, *IR.* CHO 2740, 1690; Aromat 1600, 1325, 1305, 1230; Furan 1560  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 256.109 (44%) (ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$  256.110); —  $^-\text{Me}$  241 (100); —  $^-\text{OMe}$  225 (13).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+54} \frac{578}{+57} \frac{546}{+71} \frac{438 \text{ nm}}{+176^\circ} (c = 1.6)$$

**14-Angeloyloxy-3 $\beta$ -hydroxy-1.2-dehydrocacalolmethylether(52).** Farbloses Öl, *IR.* OH 3600; C=CCO<sub>2</sub>R 1715, 1640; C=C 1630; Aromat 1610  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 356.162 (80%) (ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5$  356.162); —  $\text{H}_2\text{O}$  338 (43); — C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 256 (43); — C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-81} \frac{578}{-84} \frac{546}{-93} \frac{436 \text{ nm}}{-147^\circ} (c = 1.5)$$

**14-Angeloyloxy-3 $\beta$ ,13-dihydroxy-1.2-dehydrocacalolmethylether(53).** Nicht völlig rein erhaltenes farblores Öl, *IR.* OH 3600; C=CCO<sub>2</sub>R 1715, 1640  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 372.156 (15%) (ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6$  372.157); —  $\text{H}_2\text{O}$  354 (3); — C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub> 273 (4); — C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 272 (4); 273 —  $\text{H}_2\text{O}$  255 (12); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (35); 83 — CO 55 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-35} \frac{578}{-37} \frac{546}{-44} \frac{436 \text{ nm}}{-44^\circ} (c = 1.1)$$

**3-Methoxy-1-oxo-2.3-dihydrocacalol(55).** Gelbe Kristalle aus E-PE, Schmp. 124°. *UV* ( $\text{Et}_2\text{O}$ ).  $\lambda_{\text{max}}$  = 380, 313, 277, 266, 230 nm ( $\epsilon$  = 6600, 19 100, 11 700, 11 400, 21 300). *IR.* CO—CH=C(OH) (H bonded CO) 3600–2700, 1650; Furan 1540  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 272.105 (61%) (ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$  272.105); —  $^-\text{Me}$  257 (100); 257 — CO 239 (95). 5 mg **55** in 2 ml Acetanhydrid erwärmte man unter Zusatz von 10 mg 4-Pyrrolidinopyridin [10] 30 min auf 70°. Nach Abdampfen des Anhydrids i. Vak. nahm man in  $\text{CHCl}_3$  auf, wusch neutral und erhielt aus  $\text{CHCl}_3$ — $\text{Et}_2\text{O}$  farblose Kristalle vom Schmp. 249° (**57**) *UV*.  $\lambda_{\text{max}}$  = (356) 332 nm. *IR.* PhOAc 1760; Aromat 1615, 1120, 1095  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 356.126 (9%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$  356.126); — CO 328 (38); —  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$  314 (10); 328 —  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  286 (90); 286 —  $^-\text{Me}$  271 (100).

**3-Methoxy-1-oxo-2.3-dehydrocacalolmethylether(56).** Nicht völlig rein erhaltenes, gelbgefärbtes Öl, *UV* ( $\text{Et}_2\text{O}$ ).  $\lambda_{\text{max}}$  = 297 nm. *IR.* C=O 1655; Aromat 1595, 1335, 1310, 1250  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 286.121 (60%) (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$  286.121); —  $^-\text{Me}$  271 (100).

**2-Methoxy-1-oxo-2.3-dehydrocacalol(58).** Gelbe Kristalle, Schmp. 117° (E-PE). *UV* ( $\text{Et}_2\text{O}$ ). 376, 308, 282, 241 nm ( $\epsilon$  = 6600, 11 300, 7600, 14 600). *IR.* CO—CH=C(OH) (H bonded CO) 3500–2800, 1640; Aromat 1610, 1245, 1215  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 272.105 (62%) (ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$  272.105); —  $^-\text{Me}$  257 (100)

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+288} \frac{578}{+298} \frac{546 \text{ nm}}{+369^\circ} (c = 0.2)$$

**2-Methoxy-1-oxo-2.3-dehydrocacalolmethylether(59).** Gelbe Kristalle aus  $\text{CCl}_4$ , Schmp. 195°. *UV* ( $\text{Et}_2\text{O}$ ).  $\lambda_{\text{max}}$  = (330), 297 nm ( $\epsilon$  = 9000, 14 400). *IR.* C=C—C=O 1655, 1620; Aromat 1593, 1335, 1310  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 286.121 (62%) (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$  286.121); —  $^-\text{Me}$  271 (100); — CHO 277(33).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+210} \frac{578}{+222} \frac{546 \text{ nm}}{+265^\circ} (c = 1.6)$$

**3 $\beta$ -[2-Methylbutyryloxy]-2.3-dihydroeuparin(65).** Gelbliches Öl, nicht völlig frei von **64**, *IR.* OH (brückengebunden) 3500–2700, CO<sub>2</sub>R 1740; C=O 1660  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 318.147 (1%) (ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$  318.147); — C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CO<sub>2</sub>H 216 (100); 216 —  $^-\text{Me}$  201 (95).

**7-Methoxy-euparinmethylether(69).** Farbloses Öl, *IR.* C=O 1685; Aromat 1620, 1585, 1565, 1420, 1365, 1300  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 260.105 (100%) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$  260.105); —  $^-\text{Me}$  245 (92); —  $\text{CH}_2\text{O}$  230 (33).

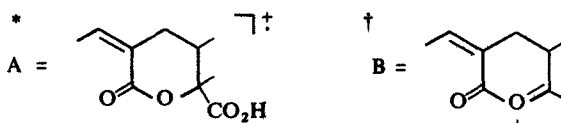
**10-Acetoxy-lachnophyllolangelicat(99).** Farbloses Öl, *UV*,  $\lambda_{\text{max}}$  = 283, 267, 254 nm. *IR.* OAc 1750, 1250; C=CCO<sub>2</sub>R 1710, 1650; C=C 2220  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 288.136 (2%) (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$  288.136); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100). 8 mg **99** erwärmte man in 2 ml MeOH 5 min mit 0.5 ml 1N KOH auf 50°C. Nach Zugabe von Wasser nahm man in  $\text{Et}_2\text{O}$  auf und reinigte durch DC (E-PE 1:1). Man erhielt 3 mg **100**, farbloses Öl, *IR.* OH 3620, C=C 2240; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 246 (3%); — C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 146 (72); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100).

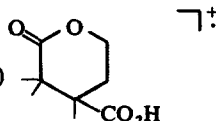
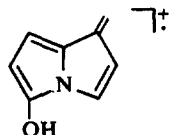
**Senaetin(105).** Farblose Kristalle aus E-PE, Schmp. 183.5°. *IR.* 1770, 1750, 1740 (CO<sub>2</sub>R, OAc), Lactam 1720  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* = 389.147 (1%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_7$  389.147); — AcOH 329 (0.2); C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sup>+</sup> 133 (100); 133 — CO 105 (35).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+10.6} \frac{578}{+11.1} \frac{546}{+12.6} \frac{436}{+13.1} \frac{365 \text{ nm}}{+31.5} (c = 2.5)$$

35 mg **105** in 2 ml MeOH versetzte man bei Raumtemp. mit 1 ml 0.5 N Natriummethylat-Lösung. Nach 10 min verdünnte man mit Wasser, nahm die Neutralteile in  $\text{Et}_2\text{O}$  auf und versetzte die wässrige Phase mit verd. Schwefelsäure. Mit  $\text{Et}_2\text{O}$  erhielt man 15 mg **107**, zähes, farbloses Öl. *IR.* CO<sub>2</sub>H 3400–2400, 1710; OAc 1750, 1250  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  —;  $A^+$  *m/e* = 198 (12%); B<sup>+</sup> 153 (48); MeCO<sup>+</sup> 43 (100). Der Neutralteil ergab nach DC (E-PE 1:3) 15 mg **106**, identisch mit authentischem Material (*UV*-, *IR*- und NMR-Spektrum).

**Inaequidenin(109).** Zähes, farbloses Öl, *IR.* CO<sub>2</sub>R 1765, 1740  $\text{cm}^{-1}$ . *MS.*  $M^+$  *m/e* 403.162 (2%) (ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_7$



403.163);  $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})$  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6$  272 (20); 272 - Me 257 (23), 272 - OH 255 (38);257 - CO 229 (15);  
- CO 105 (74).

133 (100); 133

**Platyphyllid(112).** Farbloses Öl, IR.  $\gamma$ -Lacton 1780;  $\text{C}=\text{C}$  3090, 1650, 900  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  214.099 (48%) (ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$  214.099); - Me 199 (17); -  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 147 (100); 147 - CO 119 (90).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-17.8} \frac{578}{-18.5} \frac{546}{-21.1} \text{ nm} \quad (c = 3.1)$$

**Senoxepin(114).** Gelbliches Öl, IR.  $\gamma$ -Lacton 1775,  $\text{C}=\text{C}$  3080, 1680, 1650, 900, 840  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  230.094 (100) (ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$  230.094); - CHO 201 (42); -  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 162 (65); 162 - CO 134 (39).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-126.5} \frac{578}{-134.5} \frac{546}{-164.5} \text{ nm} \quad (c = 0.9)$$

20 mg 114 in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  hydrierte man unter Zusatz von 20 mg Palladium-BaSO<sub>4</sub> (10 proz.) bis zur Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff. Man erhielt 20 mg 115, farbloses Öl, IR.  $\gamma$ -Lacton 1775  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  236.141 (ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$  236.141).

**3 $\alpha$ -Angeloyloxy-9 $\beta$ -hydroxy-8-oxo-10 $\beta$ -H-eremophil-11-en(116).** Farbloses Öl, IR. OH 3490 (brückengebunden);  $\text{C}=\text{O}$  und  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1710;  $\text{C}=\text{CH}_2$ , 900  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  334.214 (8%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$  334.214); -  $\text{O}=\text{C}=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}=\text{CH}_2$ , 252 (20); -  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  234 (18);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-9} \frac{578}{-9} \frac{546}{-10} \frac{436}{-13} \text{ nm} \quad (c = 2.1)$$

20 mg 116 in 1 ml Benzol erwärmte man mit 0.5 ml Acetanhydrid und 10 mg 4-Pyrrolidinopyridin [10] 30 min auf 70°. Nach Neutralwaschen reinigte man das Reaktionsprodukt durch DC (E-PE 1:3). Man erhielt 15 mg des Acetats von 116, farbloses Öl. IR. OAc 1750;  $\text{C}=\text{O}$  und  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  376.225 (4%) (ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_5$  376.225); - AcOH 316 (30); 316 -  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  216 (29);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100). 20 mg 116 in 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzte man mit 20 mg LiAlH<sub>4</sub>. Nach 5 min zersetzte man mit verd. Schwefelsäure und nahm in  $\text{Et}_2\text{O}$  auf. Den Eindampfdruckstand acetylierte man wie oben und erhielt nach DC (E-PE 1:3) 10 mg 119, farbloses Öl, IR. OAc 1750;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  420.251 (1%) (ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_6$  420.251); MeCO<sup>+</sup> 43 (100).

**3 $\alpha$ -Tiglinoyloxy-9 $\beta$ -hydroxy-8-oxo-10 $\beta$ -H-eremophil-11-en(117).** Farbloses Öl, IR. OH 3490;  $\text{C}=\text{O}$  1710,  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1710, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  334.214 (29%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$  334.214); -  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  234 (68);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-43} \frac{578}{-45} \frac{546}{-51} \frac{436}{-86.5} \text{ nm} \quad (c = 1.3)$$

**3 $\alpha$ -Senecioyloxy-9 $\beta$ -hydroxy-8-oxo-10 $\beta$ -H-eremophil-11-en(118).** Farbloses Öl, IR. OH 3500;  $\text{C}=\text{O}$  1710;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1710, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  334.214 (24%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$  334.214);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

**3 $\alpha$ -Angeloyloxy-9 $\beta$ -hydroxy-8-oxo-eremophil-7(11)en(120).** Nicht ganz rein erhaltenes Öl, IR. OH 3500;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1720, 1650;  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  1690  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  334.214 (30%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$  334.214);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  234 (15);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

**Petasol-tiglat(124).** Farbloses Öl, IR.  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1715, 1650;

$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  1675  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  316.204 (15%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$  316.204); -  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  216 (35); 216 - Me 201 (18); 216 - Isopren 148 (100);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (60). 20 mg 124 in 3 ml MeOH erwärmte man 30 min mit 1 ml 2 N KOH. Das Reaktionsprodukt gab nach Erwärmen mit Acetanhydrid 12 mg, 125, farbloses Öl, IR. OAc 1735, 1235;  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  1665, 1630  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  276 (100); - AcOH 216 (31); 216 - Me 201 (44).

**3,28-Dioxo-lup-22.29-en(129).** Farbloses Öl, IR. CHO 2755, 1745;  $\text{C}=\text{O}$  1710;  $\text{C}=\text{CH}_2$ , 3080, 893  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  438.351 (ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$  438.350).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+34.1} \frac{578}{+36.0} \frac{546}{+41.4} \frac{436}{+77.2} \text{ nm} \quad (c = 1.0)$$

20 mg 129 in 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  ergaben mit 30 mg LiAlH<sub>4</sub> 10 mg Betulin (130), nach IR- und NMR-Spektren identisch mit authentischem Material.

**3-Oxolup-19.20-en(131).** Farbloses Öl, IR.  $\text{C}=\text{O}$  1708;  $\text{C}=\text{C}$  848  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  424.369 (ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$  424.371).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+48.8} \frac{578}{+51.2} \frac{546}{+59.4} \frac{436}{+113.0} \text{ nm} \quad (c = 1.0)$$

**3-Oxo-lup-19.20-en-28-säuremethylester(133).** Farblose Kristalle, Schmp. 172°. IR.  $\text{CO}_2\text{R}$  1727;  $\text{C}=\text{O}$  1707;  $\text{C}=\text{C}$  850  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  468.361 (ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$  468.360).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+68.5} \frac{578}{+72.1} \frac{546}{+83.2} \frac{436}{+155.5} \text{ nm} \quad (c = 1.0)$$

20 mg 133 ergaben nach Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> 10 mg 22.29H-19.20-Dehydrobetulin(135), farblose Kristalle, Schmp. 196°. MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  442 (15%), - MeOH 411 (81);  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+3.8} \frac{578}{+4.6} \frac{546}{+5.4} \frac{436}{+11.8} \text{ nm} \quad (c = 1.0)$$

**3,28-Dioxo-lup-19.20-en(134).** Farblose Kristalle, Schmp. 161°. IR. CHO 2700, 1725;  $\text{C}=\text{O}$  1708;  $\text{C}=\text{C}$  853  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  438.350 (ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$  438.350).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+59.1} \frac{578}{+62.2} \frac{546}{+72.8} \frac{436}{+150.1} \text{ nm} \quad (c = 1.0)$$

Mit LiAlH<sub>4</sub> erhielt man 135, identisch mit dem 133 erhaltenen Diol.

**3-Oxo-lup-12.13-en-28-säuremethylester(137).** Farblose Kristalle, Schmp. 188°. IR.  $\text{CO}_2\text{R}$  1728;  $\text{C}=\text{O}$  1707;  $\text{C}=\text{C}$  870  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  468.360 (9%) (ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$  468.360); RDA 262 (80); -  $\text{CO}_2\text{Me}$  203 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+86.1} \frac{578}{+90.4} \frac{546}{+103.6} \frac{436}{+184.8} \text{ nm} \quad (c = 1.0)$$

15 mg 137 gaben mit LiAlH<sub>4</sub> 7 mg 3,28-Dioxy-lup-12.13-en(139). Schmp. 220°.

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+79.2} \frac{578}{+83.6} \frac{546}{+95.6} \frac{436}{+169.6} \text{ nm} \quad (c = 0.5)$$

MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  442 (5%); -  $\text{CH}_2\text{OH}$  411 (16); RDA 234 (18); 234 -  $\text{CH}_2\text{OH}$  203 (100).

**3,28-Dioxolup-12.13-en(138).** Farbloses Öl, IR. CHO 2700, 1720;  $\text{C}=\text{O}$  1701  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  438.349 (ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$  438.350).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+70.2} \frac{578}{+70.7} \frac{546}{+80.0} \frac{436}{+131.7} \text{ nm} \quad (c = 2.0)$$

Mit LiAlH<sub>4</sub> erhielt man das gleiche Diol wie aus 141.

**3-Oxolup-9.10-en-28-säuremethylester(141).** Farblose Kristalle, Schmp. 182°. IR.  $\text{CO}_2\text{R}$  1730;  $\text{C}=\text{O}$  1707  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $\text{M}^+$   $m/e$  468.361 (ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$  468.360).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+86.5} \frac{578}{+92.5} \frac{546}{+103.7} \frac{436 \text{ nm}}{+180.4^\circ} (c = 1.0)$$

10 mg **141** gaben mit  $\text{LiAlH}_4$  7 mg 3,28-Dioxylup-9.10-en(**143**). Schmp. 203° MS.  $M^+$   $m/e$  442(6);  $-\text{CH}_2\text{OH}$  411 (11); 203 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+86.1} \frac{578}{+90.0} \frac{546}{+103.2} \frac{436 \text{ nm}}{+181.2^\circ} (c = 0.33)$$

3,28-Dioxolup-9.10-en(**142**). Farbloses Öl, IR. CHO 2710, 1732;  $\text{C}=\text{O}$  1710  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$   $m/e$  438.345 (ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$  438.350).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+75.8} \frac{578}{+79.5} \frac{546}{+90.2} \frac{436 \text{ nm}}{+148.0^\circ} (c = 1.0)$$

Mit  $\text{LiAlH}_4$  erhielt man das gleiche Diol wie aus **141**.

Lup-12.13-en-3 $\beta$ -olacetat(**144**). Farblose Kristalle, Schmp. 186° IR. OAc 1740  $\text{cm}^{-1}$  MS.  $M^+$   $m/e$  468.398 (4%) (ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$  468.397);  $-\text{AcOH}$  408 (1); RDA 218 (100); 218  $-\text{Me}$  203 (27).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+38.0} \frac{578}{+40.2} \frac{546}{+45.8} \frac{436 \text{ nm}}{+82.9^\circ} (c = 1.0)$$

Obdiol-3-angelicat(**149**). Farbloses Öl, IR. OH 3620;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1710, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$   $m/e$  320.235 (1%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$  320.235);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  220 (35); 220  $-\text{H}_2\text{O}$  202 (70); 202  $-\text{C}_3\text{H}_7$  159 (100);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (67).

Obdiol-3-tiglat(**150**). Farbloses Öl, IR. OH 3630;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1710, 1655  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$   $m/e$  320.234 (1%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$  320.235);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  220 (38); 220  $-\text{H}_2\text{O}$  202 (91); 202  $-\text{C}_3\text{H}_7$  159 (100);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (86).

Obdiol-3-(3-methylpent-2-enoat) und 7,8H-6,7-Dehydro-obdiol-3-(methylpent-2-enoat(**148** und **152**). Nicht trennbares, farbloses Öl, IR. OH 3620;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1715, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$   $m/e$   $-\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  220.184 (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  220.183) (52)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$  97 (100). 1 g **148** und **152** reduzierte man in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  mit 1.5 g  $\text{LiAlH}_4$ . Nach DC(E-PE 2:1) erhielt man 250 mg Obdiol **151** und 250 mg 7,8H-6,7-Dehydroobdiol (**153**), farbloses Öl, IR. OH 3620,  $\text{C}=\text{C}$  847  $\text{cm}^{-1}$ .

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-17.4} \frac{578}{-18.0} \frac{546}{-20.4} \frac{436 \text{ nm}}{-35.4^\circ} (c = 1.0)$$

MS.  $M^+$   $m/e$  238.194 (8%) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$  238.193). 16 mg **153** in 4 ml Pyridin rührte man 7 hr mit 50 mg  $\text{CrO}_3$ . Nach Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde neutralgewaschen. Nach DC (E-PE 1:3) erhielt man 14 mg **154**, farbloses Öl, IR. OH 3615;  $\text{C}=\text{O}$  1708  $\text{cm}^{-1}$ .

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+57.8} \frac{578}{+61.2} \frac{546}{+71.5} \frac{436 \text{ nm}}{+146.1^\circ} (c = 1.0)$$

32 mg **153** hydrierte man in MeOH mit Pd/BaSO<sub>4</sub>. Man erhielt 30 mg Dihydroobdiol, identisch mit authentischem Material.

Isotymolmethylether(**157**). Farbloses Öl, IR. Aromat 1600, 1500, 1350 MS.  $M^+$   $m/e$  164.119 (33%) (ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$  164.120);  $-\text{Me}$  149 (100).

4 $\beta$ -Hydroxy-4.14H-germacren D(**160**). Farbloses Öl, IR. OH 3610;  $\text{C}=\text{C}$  875  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$   $m/e$  222.198 (6%) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  222.198);  $-\text{Me}$  207 (10);  $-\text{H}_2\text{O}$  204 (10); 204  $-\text{C}_3\text{H}_7$  161 (32);  $\text{C}_6\text{H}_9$  81 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-116.8} \frac{578}{-123.0} \frac{546}{-143.0} \frac{436 \text{ nm}}{-276.5^\circ} (c = 1.0)$$

6 $\beta$ -Tiglinoyloxy-6.7H-germacren C(**161**). Farbloses Öl, IR.  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1715, 1658;  $\text{C}=\text{C}$  855  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$   $m/e$  304.242 (7%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$  304.240);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  204 (100); 204  $-\text{C}_3\text{H}_7$  161 (82);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (67).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-43.5} \frac{578}{-45.7} \frac{546}{-53.8} \frac{436 \text{ nm}}{-110.3^\circ} (c = 2.0)$$

50 mg **161** in 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzte man mit 50 mg  $\text{LiAlH}_4$ . Nach

DC (E-PE 1:1) erhielt man 25 mg **164**, farbloses Öl, IR. 3630;  $\text{C}=\text{C}$  853  $\text{cm}^{-1}$  MS.  $M^+$   $m/e$  222.198 (34%) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  222.198);  $-\text{H}_2\text{O}$  204 (16);  $\text{C}_6\text{H}_9$  81 (100).

6 $\beta$ -Angeloyloxy-6.7H-germacren C(**162**). Farbloses Öl, IR.  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1715, 1655;  $\text{C}=\text{C}$  855  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$   $m/e$  304.241 (1%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$  304.240);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  204 (50); 204  $-\text{C}_3\text{H}_7$  161 (68);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-31.2} \frac{578}{-32.0} \frac{546}{-38.4} \frac{436 \text{ nm}}{-81.4^\circ} (c = 0.5)$$

6 $\beta$ -[3-Methyl-pent-2-enoyloxy]-6.7H-germacren C(**163**). Farbloses Öl, IR.  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1715, 1650;  $\text{C}=\text{C}$  855  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$   $m/e$  318 (1%);  $-\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  204 (42);  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^+$  97 (100). 15 mg **163** in 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  reduzierte man mit 10 mg  $\text{LiAlH}_4$ . Nach DC (E-PE 1:3) erhielt man 7 mg 6 $\beta$ -Hydroxy-6.7H-germacren C, farbloses Öl, IR. OH 3630;  $\text{C}=\text{C}$  853  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$   $m/e$  222.198 (34%) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  222.198);  $-\text{Me}$  207 (7);  $-\text{H}_2\text{O}$  204 (15); 204  $-\text{Me}$  189 (7); 204  $-\text{C}_3\text{H}_7$  161 (36);  $\text{C}_6\text{H}_9$  81 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-5.7} \frac{578}{-5.7} \frac{546}{-6.6} \frac{436 \text{ nm}}{-15.0^\circ} (c = 0.33)$$

6 $\beta$ -Acetoxy-3 $\beta$ -angeloyloxy-6.7H-germacren C(**165**). Farbloses Öl, IR. OAc 1740;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1715, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$   $m/e$  362.246 (2%) (ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_4$  362.246);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  262 (2); 262  $-\text{AcOH}$  202 (75); 202  $-\text{C}_3\text{H}_7$  159 (95);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-99.2} \frac{578}{-104.8} \frac{546}{-126.2} \frac{436 \text{ nm}}{-261.8^\circ} (c = 0.5)$$

15 mg **165** in 1 ml MeOH rührte man 30 min mit 0.2 ml 2N KOH bei 20°. Nach DC (E-PE 1:1) erhielt man 6 mg 3 $\beta$ -Angeloyloxy-6 $\beta$ -hydroxy-6.7H-germacren C (**166**), farbloses Öl, IR. OH 3480;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1710, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$   $m/e$  320 (1%)  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  220 (25); 220  $-\text{H}_2\text{O}$  202 (10);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-64.1} \frac{578}{-66.0} \frac{546}{-77.2} \frac{436 \text{ nm}}{-138.6^\circ} (c = 0.5)$$

6 $\beta$ -H, 1,2,3,4,5,6,7H-4.5.6.7H-4.5-epoxygermacren C (**167**). Farbloses Öl, IR. OH 3480;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1655  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$   $m/e$  336.225 (1.5%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$  336.230);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  236 (2); 236  $-\text{H}_2\text{O}$  218 (2); 218  $-\text{Me}$  203 (3);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-10.8} \frac{578}{-10.8} \frac{546}{-12.3} \frac{436 \text{ nm}}{-25.0^\circ} (c = 1.0)$$

6 $\beta$ -Acetoxy-3 $\beta$ -angeloyloxy-4.5.6.7H-4.5-epoxygermacren C (**168**). Farbloses Öl, IR. OAc 1740;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1712, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$   $m/e$  378.240 (0.5%) (ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_5$  378.241);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  278 (1); 278  $-\text{AcOH}$ ,  $-\text{Me}$  203 (5); 203  $-\text{C}_3\text{H}_7$  160 (12);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-41.2} \frac{578}{-43.4} \frac{546}{-50.6} \frac{436 \text{ nm}}{=98.0^\circ} (c = 1.0)$$

6 $\beta$ -Acetoxy-3 $\beta$ -tiglinovoxy-4.5.6.7H-4.5-epoxygermacren C (**169**). Farbloses Öl, IR. OAc 1740;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1712, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$   $m/e$  378.244 (0.5%) (ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_5$  378.241);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  278(1); 278  $-\text{AcOH}$  218 (5); 218  $-\text{C}_3\text{H}_7$  175 (14);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100). 20 mg **168** und **169** in 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  reduzierte man mit 20 mg  $\text{LiAlH}_4$ . Nach DC (E-PE 2:1) erhielt man 10 mg 3 $\beta$ ,6 $\beta$ -Dioxy-4.5.6.7H-4.5-epoxygermacren C (**170**), farbloses Öl, IR. OH 3600  $\text{cm}^{-1}$ . MS.  $M^+$   $m/e$  254 (1%);  $-\text{H}_2\text{O}$  236 (2); 236  $-\text{H}_2\text{O}$  218 (5); 218  $-\text{Me}$  203 (4);  $\text{C}_3\text{H}_7$  43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+58.1} \frac{578}{+60.8} \frac{546}{+68.5} \frac{436 \text{ nm}}{+113.0^\circ} (c = 1.0)$$

<sup>13</sup>C-NMR. C-1 127.5, C-2 44.4, C-3 70.9, C-4 60.5, C-5 72.1, C-6 69.4, C-7 49.5, C-8 24.3, C-9 38.6, C-10 132.1, C-11 25.2, Me 23.9, 21.5, 20.7, 16.6.

8 $\beta$ ,9 $\beta$ -Diacetoxy-3 $\beta$ -angeloyloxy-4.5.6.7-H-4.5-epoxy-germacren C(171). Farbloses Öl, IR. OAc 1750, 1255; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650 cm<sup>-1</sup>

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-12} \frac{578}{-12} \frac{546}{-14} \frac{436 \text{ nm}}{-15^\circ} (c = 2.9)$$

MS. M<sup>+</sup> m/e 434.230 (0.1%) (ber. für C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>, 434.230); - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 334 (3); 334 - AcOH 274 (1); 274 - AcOH 214 (3); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100). 10 mg 171 in 2 ml MeOH versetzte man bei RT mit 0.5 ml 2 N KOH. Nach 1 hr wurde aufgearbeitet und durch DC (E-PE 2:1) gereinigt. Man erhielt 5 mg 172, farbloses Öl, IR. OH 3600; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650 cm<sup>-1</sup>. MS. M<sup>+</sup> m/e 350.209 (0.5%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>, 350.216); - C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 250 (2); 250 - H<sub>2</sub>O 232 (1); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100). 6 $\beta$ -Hydroxyligularenolid(173). Farbloses Öl, IR. OH 3600,  $\gamma$ -Lacton 1780 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); - Me 231 (54); - H<sub>2</sub>O 228 (21). 10 mg 173 erwärmte man 30 min mit 1 ml Acetanhydrid auf 70°. Nach Abdampfen des Anhydrids erhielt man durch DC (E-PE 1:1) 8 mg 174, farbloses Öl, IR. OAc 1740, 1230;  $\gamma$ -Lacton 1775 cm<sup>-1</sup>. UV (Et<sub>2</sub>O)  $\lambda_{\text{max}}$  = 334 nm ( $\epsilon$  = 25500). MS. M<sup>+</sup> m/e 288.137 (41%) (ber. für C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, 288.136); - AcOH 228 (63); MeCO + 43 (100).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- a. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 2912.
- b. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 819.
- c. Bohlmann, F. und Suwita, A. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 2014.
- d. Bohlmann, F., Suwita, A. und Mahanta, P. (1976) *Chem. Ber.* (im Druck).
- e. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* (im Druck).
- f. Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1976) *Chem. Ber.* (im Druck).
- a. Bohlmann, F., Zdero, C., Grenz, M. und Ehlers, D. (1977) *Chem. Ber.* (im Druck) (Ligularia, dort weitere Literatur).
- b. Bohlmann, F. und Knoll, K. H. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1072; Bohlmann, F. und Suwita, A. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 1230. (Othonna, dort weitere Lit.)
- c. Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 2730. (Euryops, dort weitere Lit.)
- d. Correa, J. und Romo, J. (1966) *Tetrahedron* **22**, 685. (Cacalia, dort weitere Lit.)
- Bohlmann, F., Zdero, C. und Rao, N. (1972) *Chem. Ber.* **105**, 3523.
- Rodriguez-Hahn, L., Guzman, A. und Romo, J. (1968) *Tetrahedron* **24**, 477.
- Harmatha, J., Samek, Z., Novotny, L., Herout, V. und Sorm, F. (1969) *Coll. Czech. Chem. Comm.* **34**, 1739.
- Romo, J. (1969) *Pol. Inst. Quim. Univ. Nac. Auton. Mex.* **21**, 92.
- Naya, K., Miyoshi, Y., Mori, H., Takai, K. und Nakanishi, M. (1976) *Chemistry Letters* 73.
- Hayashi, K., Nakamura, N. und Mitshubashi, H. (1973) *Phytochemistry* **12**, 2931.
- Novotny, L., Krojido, M., Samek, Z., Rohoutova, J. und Sorm, F. (1973) *Coll. Czech. Chem. Comm.* **38**, 739.
- Steglich, W. und Höfle, G. (1969) *Angewandte Chemie* **81**, 1001.
- Bohlmann, F. und Grenz, M. (1970) *Chem. Ber.* **103**, 90.
- Bohlmann, F., Jakupovic, J. und Lonitz, M. (1977) *Chem. Ber.* (im Druck).
- Bonner, W. A. (1961) *Tetrahedron Letters* 417.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1971) *Chem. Ber.* **104**, 964.
- Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* (im Druck).
- Kamthong, B. und Robertson, A. (1939) *J. Chem. Soc. [London]* 933.
- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
- Bohlmann, F., Zdero, C. und Suwita, A. (1975) *Chem. Ber.* **108**, 2818.
- Briggs, L. H., Cambie, R. C., Candy, B. J., O'Donovan, G. M., Russell, R. H. und Seelye, R. N. (1965) *J. Chem. Soc. [London]*, 2492.
- Suri, O. P., Sawohney, R. S., Bhatia, M. S. und Atal, C. K. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1061.
- Prinzbach, H., Arguelles, M. und Druckrey, E. (1966) *Angew. Chem.* **78**, 1057; De Marinis, Filer, C. N., Waraskiewicz, S. M. und Berchtold, G. N. (1974) *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 1193.
- Jerina, D. M., Daly, J. W., Witkop, B., Zaltzman-Nirenberg, P. und Udenfriend, S. (1968) *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6525.
- Bates, R. B. und Paknikar, S. K. (1966) *Chem. Ind.* 2170.
- Herbst, D. und Djerassi, C. (1960) *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4337.
- Chatterjee, A., Mukherjee, R., Srimany, S. K. und Bhattacharjee, S. (1966) *J. Ind. Chem. Soc.* 63.
- Aplin, R. T., Halsall, T. G. und Norin, T. (1963) *J. Chem. Soc.* 3269.
- Gupta, R. K. und Muhadevon (1968) *Chem. Abst.* 29900.
- Crabbé, P., Ourisson, G. und Takahashi, T. (1958) *Tetrahedron* 279.
- Minato, H. und Ishikawa, M. (1967) *J. Chem. Soc. (C)* 423.
- Damodaran, N. P. und Dev. S. (1968) *Tetrahedron* **24**, 4113.
- Hikino, H., Hikino, Y., Takeshita, Y., Shirata, K. und Takemoto, T. (1963) *Chem. Pharm. Bull.* 547.
- Cheng, Y. S., Kuo, Y. H., Lin, Y. T. (1967) *Chem. Comm.* 565;
- Nishino, C. und Tsuzuki, K. (1975) *Botyu-Kagaku* **40**, 62.
- Jeffrey, C., personal communication.