

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 Furanoeremophile aber es gibt ebenso viele, bei denen keine derartigen Verbindungen gefunden werden. Andere Arten enthalten wiederum Sesquiterpene, die als Vorstufe für die Furanoeremophile anzusehen sind, während einige Vertreter auch nur *p*-Hydroxyacetophenon-Derivate vom Typ des Euparin 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 Furanoesquiterpene überwiegen. Um einen besseren Überblick zu erhalten, haben

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

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

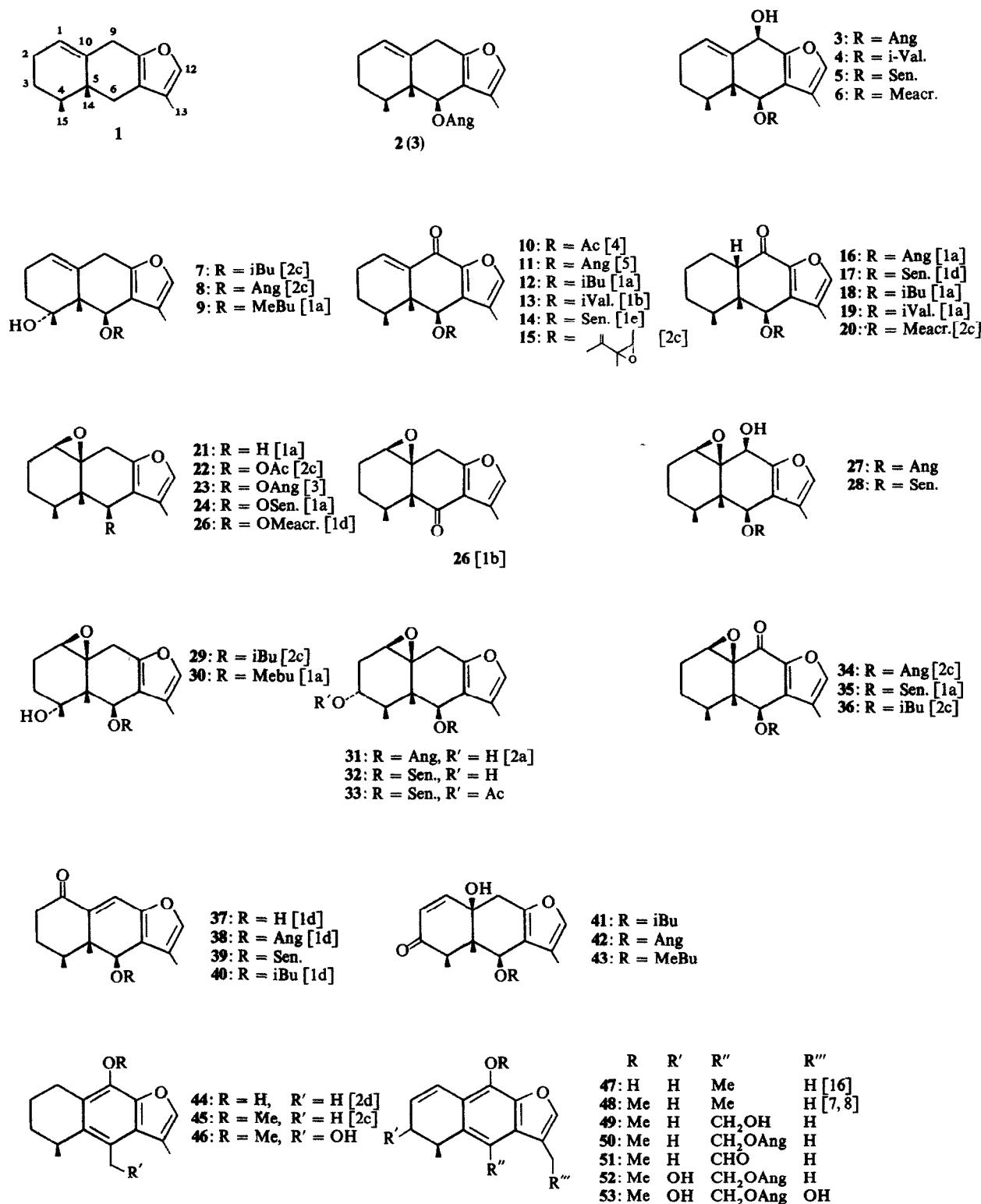
Die Konstitutionen von 27 und 28 folgen aus den NMR-Spektren sowie aus dem Ergebnis der Mangandioxid-Oxidation zu den bekannten Ketonen 34 und 35. Das gilt auch für die Epoxide 32 und 33. Das entsprechende Angelicat 31 haben wir bereits früher isoliert [2a]. Die Struktur von 39 folgt ebenfalls klar aus dem ¹H-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 ¹H-NMR-Spektren und dem Ergebnis der säure-katalysierten 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 Benzofuransesquiterpene. 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. ^1H -NMR-Signale von **1**, **3**, **4**, **5** und **6** (δ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	1 (C_6D_6)	<i>J</i> (Hz)	3 (CDCl_3)	4 (CDCl_3)	5 (CDCl_3)	6 (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 4-H	$\left\{ \begin{array}{l} m 1.53 \\ 4,15 = 7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,9 = 2 \\ 4,15 = 7 \end{array} \right.$	<i>m</i> 1.5	<i>m</i> 1.5	<i>m</i> 1.5	<i>m</i> 1.5
6 α -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
6 β -H	<i>d(br)</i> 2.13			—	—	—
9 α -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 β -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		

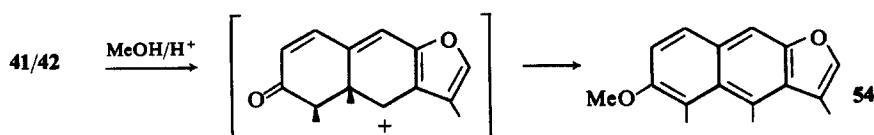
3–6: $J_{1,2} = 4$; $J_{4,15} = 7$; $J_{12,13} = 1$.

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

Tabelle 2. ^1H -NMR-Signale von **27**, **28**, **32**, **33** und **39** (CDCl_3) (δ -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	$\left\{ \begin{array}{l} m 1.7 \\ m 1.7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} m 1.7 \\ m 1.7 \end{array} \right.$	<i>m</i> 1.6	<i>m</i> 1.6	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ddd} 2.58 \\ \text{ddd} 2.44 \end{array} \right.$
3-H 4-H			<i>ddd(br)</i> 4.24 <i>m</i> 2.0	<i>ddd</i> 5.24 <i>m</i> 2.0	$\left\{ \begin{array}{l} m 1.7 \\ m 1.8 \end{array} \right.$
6 α -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 9'-H	$\left\{ \begin{array}{l} s 4.12 \\ s 4.12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} s 4.12 \\ s 4.12 \end{array} \right.$	<i>d(br)</i> 3.19 <i>d</i> 2.15	<i>d(br)</i> 3.21 <i>d</i> 2.15	$\left\{ \begin{array}{l} s 7.24 \\ s 7.24 \end{array} \right.$
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

$J(\text{Hz})$ **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. ^1H -NMR-Daten von 41–43 und 54 (CDCl_3) (δ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

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

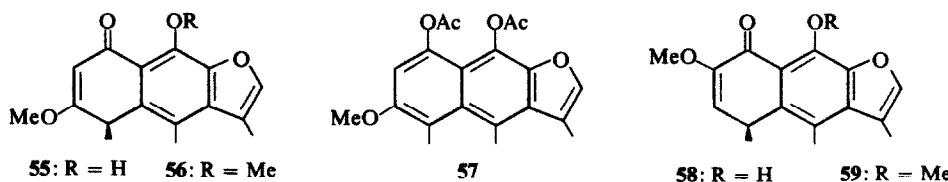
41–43 J (Hz): 1,2 = 10; 12,13 = 1; 4,15 = 7. 54: 1,2 = 8; 12,13 = 1.

Die oberiridischen Teile von *Senecio inaequidens* DC. enthalten ein Gemisch mehrerer Furanesquiterpene; neben 48 erhält man 12 und 13 sowie vier noch nicht bekannte Benzofuran, 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 (δ = 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 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. ^1H -NMR-Daten von 46 und 49–53 (CDCl_3) (δ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

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

* $J = 7.1$; † $J = 1.1$. J (Hz) 46: 1 α ,1 β = 17; 1 α ,2 α = 5; 1 β ,2 α = 12; 1 β ,2 α = 5; 3 α ,4 α = 5; 3 β ,4 α = 10; 14,14' = 11. 49–53: 1,2 = 9.5. 49–51: 1,3 β = 3; 2,3 α = 7; 2,3 β = 3; 3 α ,3 β = 17; 3 β ,4 α = 7; 3 α ,4 α = 2.5. 52 und 53: 2,3 α = 6; 3,4 = 2; 2,4 α = 1. 46, 49–53: 4,15 = 7; 12,13 = 1.



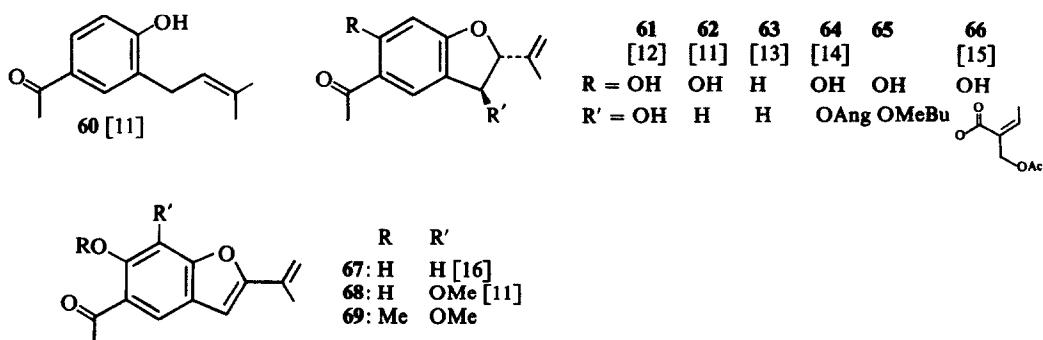
Schema 3.

Tabelle 5. ^1H -NMR-Signale von 55–59 (CDCl_3) (δ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	55	56	57	+Δ*	58	59
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	—	—

* Δ-Werte nach Zusatz von ca 0.1 mol Eu(fod)₃ bezogen auf 57J_{12,13} = 1 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:



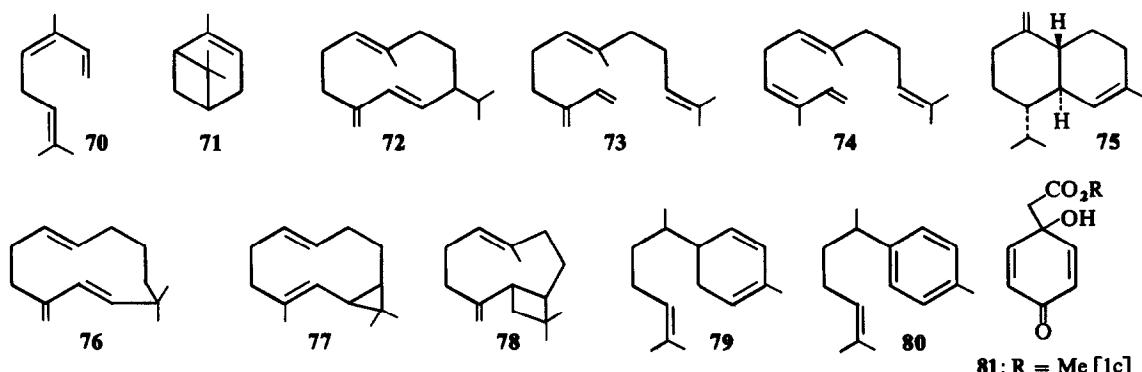
Schema 4.

Tabelle 6. ^1H -NMR-Daten von **65** und **69** (CDCl_3) (δ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	65	J (Hz)	69
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 (<i>J</i> = 1,1)
12-H	<i>s(br)</i> 1.76		<i>dd</i> 2.12 (<i>J</i> = 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)		

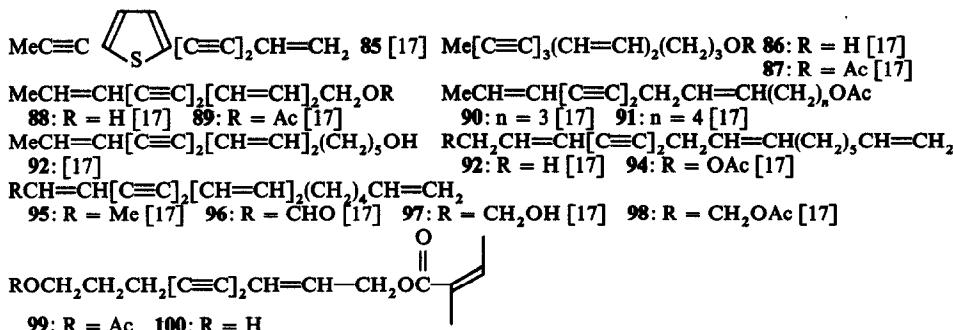
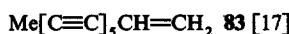
Bis auf **65** und **69** sind alle Verbindungen bekannt. Die Konstitutionen von **65** und **69** folgen klar aus den NMR-Spektren.

Mehr oder weniger weit verbreitet sind Terpen- und Sesquiterpenkohlenwasserstoffe (**70**–**80**). In einigen Arten findet man auch die Chinolderivate **81** und **82**:



Schema 5.

Mehrere Arten enthalten Acetylenverbindungen, folgende Verbindungen wurden bei diesen Untersuchungen isoliert:



Schema 6.

Bis auf **99** sind alle diese Polyine schon aus anderen Compositen isoliert worden.

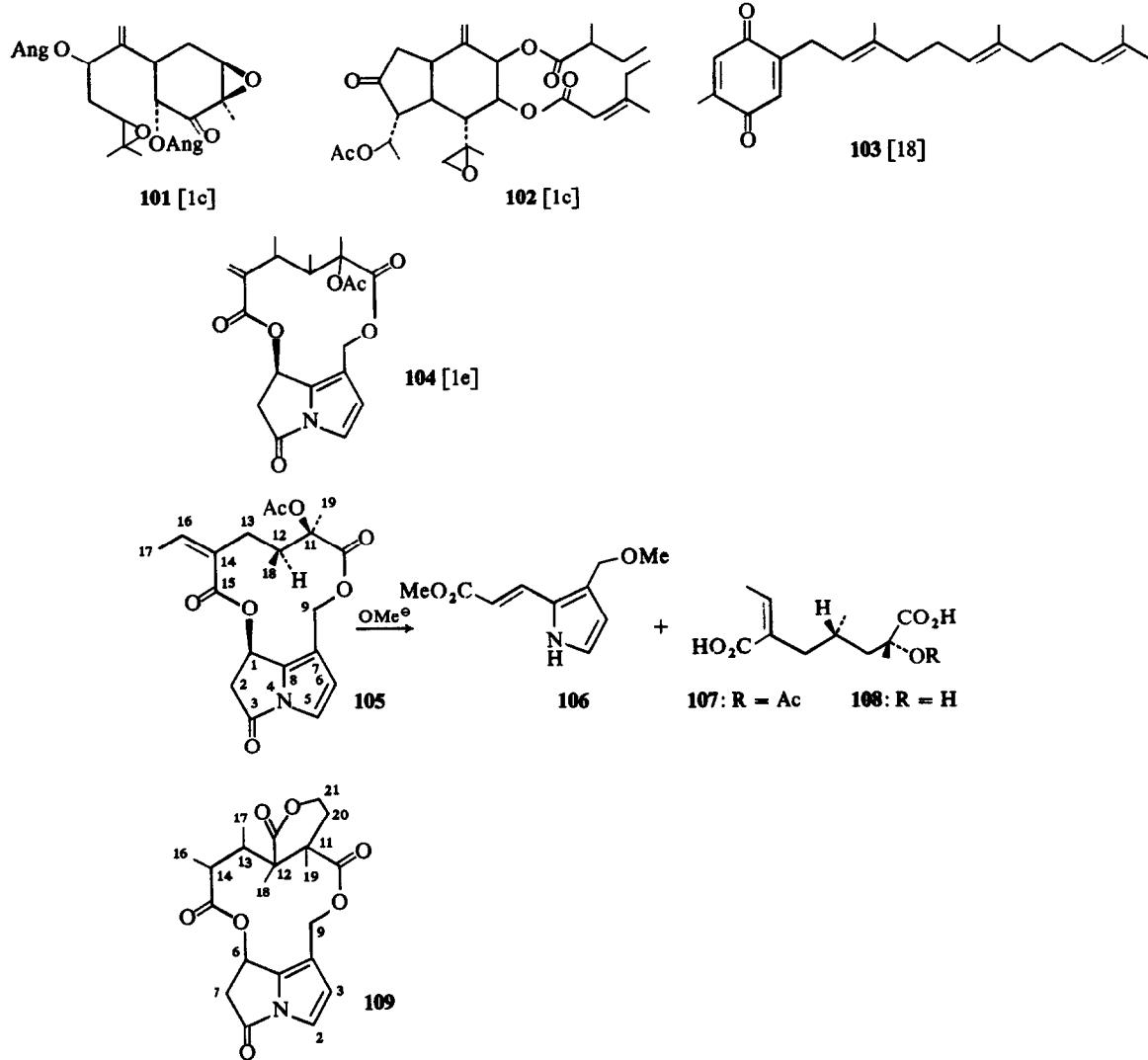
Die Konstitution von **99** folgt aus den spektros-

kopischen Daten sowie aus dem Ergebnis der partiellen Verseifung zum Hydroxyangelicat **100** (s. Tab. 7).

Tabelle 7. $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **99** und **100** (CDCl_3) (δ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	99	J (Hz)	100	J (Hz)
1-H	<i>dd</i> 4.76	1,2 = 7	<i>dd</i> 4.70	1,2 = 7
2-H	<i>dt</i> 6.33	1,3 = 2	<i>dt</i> 6.33	1,3 = 2
3-H	<i>d(br)</i> 5.78	2,3 = 15	<i>d(br)</i> 5.79	2,3 = 15
8-H	<i>t</i> 2.44	8,9 = 7	<i>t</i> 2.47	8,9 = 7
9-H	<i>tt</i> 1.95	9,10 = 7	<i>tt</i> 1.80	9,10 = 7
10-H	<i>t</i> 4.16		<i>t</i> 3.77	
OCOR	<i>s</i> 2.11		—	
	<i>qq</i> 6.12 (J = 7,1)		<i>qq</i> 6.11 (J = 7,1)	
	<i>dq</i> 1.99 (J = 7,1)		<i>dq</i> 1.99 (J = 7,1)	
	<i>dq</i> 1.90 (J = 1,1)		<i>dq</i> 1.90 (J = 1,1)	

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 $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_7$. 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 Senecinsäure **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 Senecinsäure (**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 $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_7$. Die $^1\text{H-NMR}$ -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. $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **105** (CDCl_3) (δ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	J (Hz)				
1-H	dd	5.84	$1,2\alpha = 7.5$	$13-H$	$d(br) 2.46$
2α -H	dd	3.05	$1,2\beta = 3$	$13'-H$	$dd 1.88$
2β -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 (CDCl_3) (δ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	J (Hz)			J (Hz)	
2-H	d 7.13	$2,3 = 3$		16-H	d 0.79
3-H	d 6.54	$6,7 = 8$		17-H	d 0.97
6-H	dd 6.02	$6,7' = 2$		18-H	s 1.61
7-H	dd 3.45	$7,7' = 19$		19-H	s 2.15
7'-H	dd 2.91	$9,9' = 12$		20-H	ddd 2.11
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 platyphylloides* Somm. et Levier enthalten ein Lacton der Summenformel $C_{14}H_{14}O_2$. 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 Platiphylliid nennen möchten.

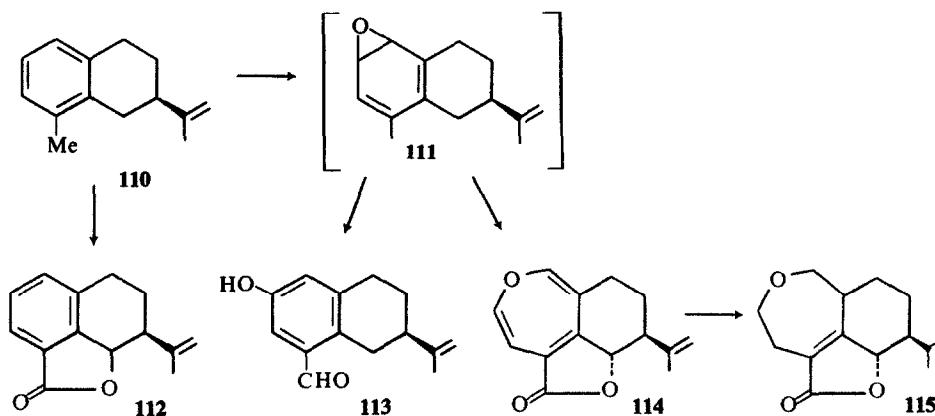
Etwas polarer als 112 ist ein zweites Lacton der

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 $C_{26}H_{30}O_4$.



Schema 8

Summenformel $C_{14}H_{24}O_3$, 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

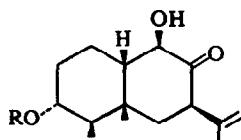
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, daß ein Angelicat vorliegt, das nach dem IR-Spektrum noch eine Hydroxyl- und eine Ketogruppe besitzt. Mit Acetanhydrid erhält man daher ein Ketoacetat und nach Boranat-Reduktion und Acetylierung ein Diacetat. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, daß es sich bei 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 Senencionat 118, während das Keton 120 aus den Wurzeln von *S. grisebachii var. balansae* isoliert wurde. 121 [1a] kommt in *S. elegans* vor.

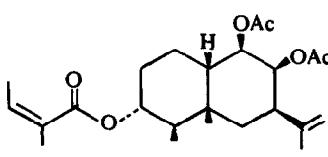
Die Wurzeln von *S. capitatus* enthalten neben 122 [23] und Petasin (123) [24] den entsprechenden Tiglin-

Tabelle 10. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 112, 114 und 115 (CDCl_3)

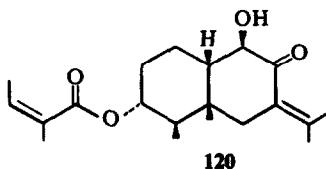
	112	J (Hz)	114	J (Hz)	115	J (Hz)
1-H	<i>dddt</i> 7.40	1,2 = 8 1,3 = 1		<i>dd</i> 5.85 1,9 β = 2	<i>dd</i> 3.51 <i>dd</i> 4.15	1,1' = 13 1,10 = 7
2-H	<i>dd</i> 7.46	1,9 = 1 2,3 = 8		<i>dd</i> 5.98 2,3 = 5	<i>dt</i> 3.77 <i>dt</i> 4.09	1',10 = 5.5
3-H	<i>ddd</i> 7.68	3,6 = 1 6,7 = 11		<i>d</i> 6.04	<i>m</i> 2.63	2,2' = 12 2,3 = 6
6-H	<i>d(br)</i> 5.24	7,8 α = 3.5 7,8 β = 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 α ,8 β = 12		<i>ddd</i> 2.11 7,8 α = 3 7,8 β = 12		2',3' = 5 6,7 = 10
8 α -H	<i>dddd</i> 2.17	8 α ,9 α = 8 8 α ,9 β = 7.5 8 β ,9 α = 8		<i>dddd</i> 1.96 8 α ,8 β = 15 8 α ,9 α = 5		
8 β -H	<i>m</i> 1.98	9 α ,9 β = 17.5		<i>dddd</i> 1.64 8 α ,9 β = 3		<i>m</i> 1.87
9 α -H	<i>ddd</i> 2.85			<i>dddd</i> 2.28 8 β ,9 α = 12 8 β ,9 β = 5		
9 β -H	<i>dd(br)</i> 3.16			<i>dddd</i> 2.64 9 α ,9 β = 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 <i>s(br)</i> 4.93	12,13 = 1	<i>d</i> 1.00 11,12 = 7 11,13 = 7
12'-H						
13-H	<i>dd</i> 1.91			<i>dd</i> 1.84		<i>d</i> 0.95



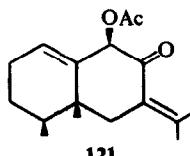
116: R = Ang.
117: R = Tigl.
118: R = Sen.



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), γ -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 Diole liefern wie die Ester. Ferner erhält man auch ein Isomeres von Lupenon, dem die Konstitution 131 zukommen dürfte.

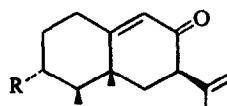
Die gleichen Triterpene sind auch die Hauptinhaltsstoffe von *S. crassifolius* und *S. ficoides*, bei der zusätzlich noch ein Acetat isoliert wird, dem wahrscheinlich die Konstitution 144 zukommt.

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

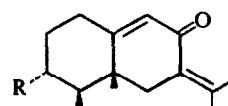
Tabelle 11. NMR-Daten für 116–120 (CDCl_3) (δ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	116	117	118	119	120	116 (^{13}C)	
1-H 2 α -H	<i>m</i> 1.5	C-1	<i>t</i> 23.1				
2 β -H	<i>ddd</i> 2.24	<i>ddd</i> 2.24	<i>ddd</i> 2.24	<i>m</i> 2.3	<i>m</i> 2.2	C-2	<i>t</i> 44.7
3 β -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-3	<i>d</i> 75.0*
4 α -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-4	<i>d</i> 47.2
6 α -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-5	<i>s</i> 37.6
6 β -H	<i>dd</i> 1.65	<i>dd</i> 1.63	<i>dd</i> 1.63	<i>C</i> -6		C-6	<i>t</i> 31.8*
7 α -H	<i>dd</i> 3.27	<i>dd</i> 3.27	<i>dd</i> 3.27			C-7	<i>d</i> 54.6
8 α -H	—	—		<i>dd</i> 5.45		C-8	<i>s</i> 209.8
9 α -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-9	<i>d</i> 73.9*
10 β -H	<i>m</i> 1.5	C-10	<i>d</i> 51.3				
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-11	<i>s</i> 141.8
12-H	<i>dq</i> 5.02	<i>dq</i> 5.01	<i>dq</i> 5.01	<i>s(br)</i> 4.85		C-12	<i>t</i> 113.8
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-13	<i>q</i> 21.2
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-14	<i>q</i> 10.7
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-15	<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-16	<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-17	<i>d</i> 13.2
	<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	C-18	<i>q</i> 15.6
OAc	—			<i>s</i> 2.00	—		
				<i>s</i> 2.05	—		

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



122: R = H
123: R = OAng.
124: R = OTigl.



125: R = Ac
125a: R = H

Schema 10.

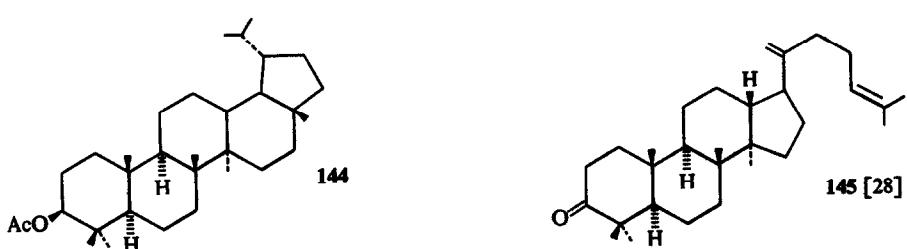
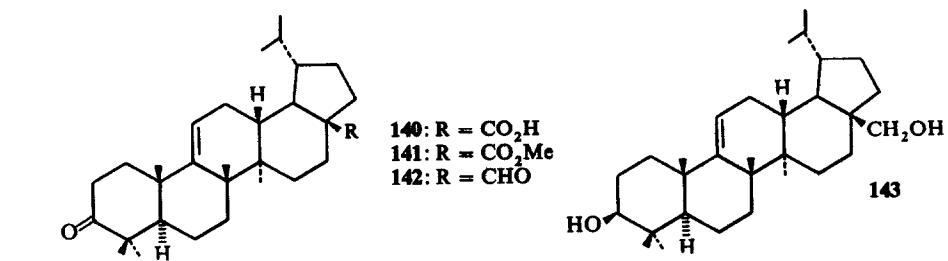
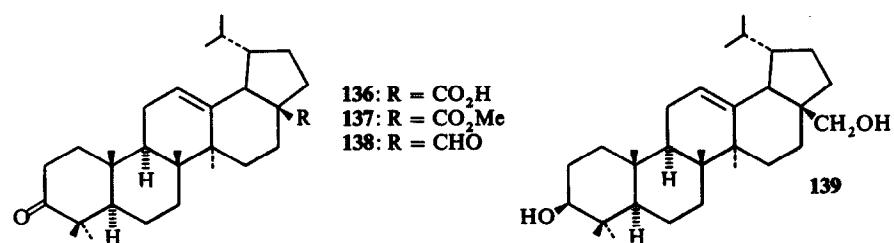
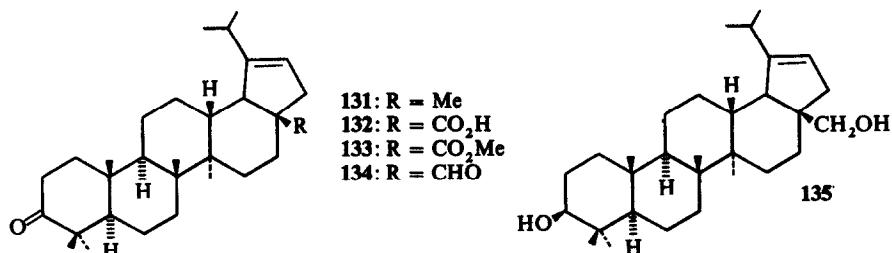
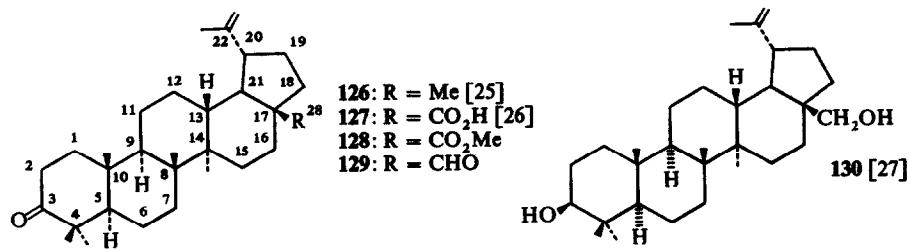
Tabelle 12. ^1H -NMR-Daten von 124 und 125 (CDCl_3) (δ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	124	J (Hz)	125	J (Hz)
1 α -H	<i>d(br)</i> 2.50	1 α ,1 β = 15		
1 β -H	<i>d(br)</i> 2.40	1 β ,2 α = 10	<i>m</i> 2.30	1.9 = 1
2 α -H	<i>m</i> 1.65	1.9 = 1	<i>m</i> 1.60	2 α ,3 β = 11
2 β -H	<i>m</i> 2.2	2 α ,2 β = 17	<i>m</i> 2.3	2 β ,3 β = 4
3 β -H	<i>ddd</i> 4.92	2 α ,3 β = 11	<i>ddd</i> 4.85	3 β ,4 α = 11
4 α -H	<i>m</i> 2.1	2 β ,3 β = 4	<i>m</i> 2.1	4 α ,15 = 7
6 α -H		3 β ,4 α = 11		6 α ,6 β = 13
6 β -H	<i>m</i> 1.65	4 α ,15 = 7	<i>d</i> 2.93	
7 α -H	<i>dd</i> 3.12	6 α ,7 α = 5	—	
9-H	<i>d</i> 5.78	6 β ,7 α = 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 ^1H -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 γ -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 ^1H -NMR-Spektrum noch einmal die Stereochemie bestätigt; das 2 β -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.

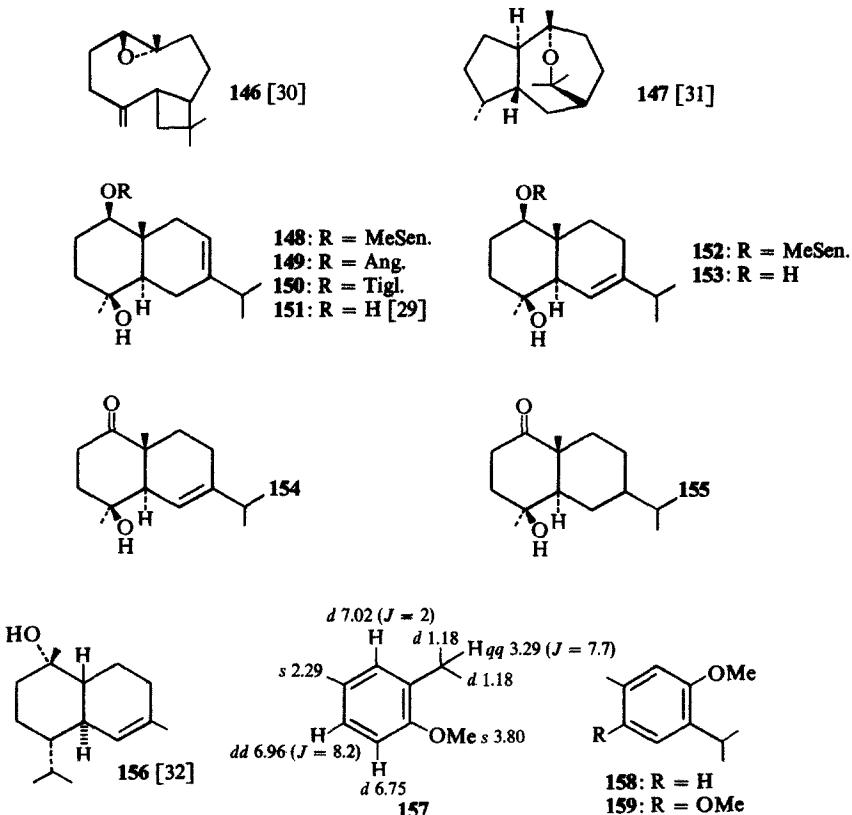
Weiterhin isoliert man aus den oberirdischen Teilen von *S. phenolithicus* Cadinol T (156).



Schema 11.

Tabelle 13. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Lupan-Derivate (δ -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 0.83	s 1.07	s 1.07	s 1.09	s 1.00	s 1.06	s 0.95	s 1.07	s 1.07	s 1.09	s 1.05	s 1.12	s 1.07
	s 1.02	s 0.76	s 1.02	s 0.97	s 1.09	s 0.96	s 1.06	s 0.95	s 1.02	s 1.00	s 1.06	s 1.05	s 1.08	
	s 0.98	s 1.03	s 0.98	s 0.97	s 1.05	s 1.00	s 0.97	s 1.01	s 1.00	s 1.00	s 0.92	s 1.03	s 0.97	
	s 0.95	s 0.99	s 0.96	s 0.93	s 1.06	s 0.96	s 0.91	s 0.94	s 0.98	s 0.96	s 0.93	s 0.92	s 0.94	s 0.88(9)
	s 0.93	s 0.97	s 0.78	s 0.79	s 0.82	s 0.79	s 0.80	s 0.88	s 0.94	s 0.84	s 0.84	s 0.81	s 0.76	s 0.70
	s(br) 1.69	s(br) 1.68	d 0.99(6)	d 0.93(6)	d 0.93	d 0.92(6)	d 1.12(6)	d 0.93(6)	s(br) 1.71	d 0.79(6)	d 1.08(6)	d 1.13(6)	d 1.00(6)	d 1.00(6)
						d 0.87								
olef. H	s(br) 4.61	s(br) 4.59	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) 5.28	t(br) 5.34‡	t(br) 5.36‡	s(br) 4.88	t(br) 5.19‡
	s(br) 4.74	s(br) 4.69							s(br) 4.78					
CO ₂ Me	s 3.68	—	s 3.68	—	s 3.61	—	s 3.62	—	—	d 9.69§	s 9.36	s 9.30	s 9.38	—
CHO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH ₂ OH	—	{ d 3.82*	—	{ d 3.67*	—	m 3.5	—	m 3.5	—	—	—	—	—	—
3 α -H	—	{ d 3.34*	—	{ d 3.45*	—	—	—	—	—	—	—	—	dd 4.50†	
OAc			dd 3.21†	—	dd 3.20†	—	—	—	—	—	—	—	—	s 2.05

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

Schema 12.

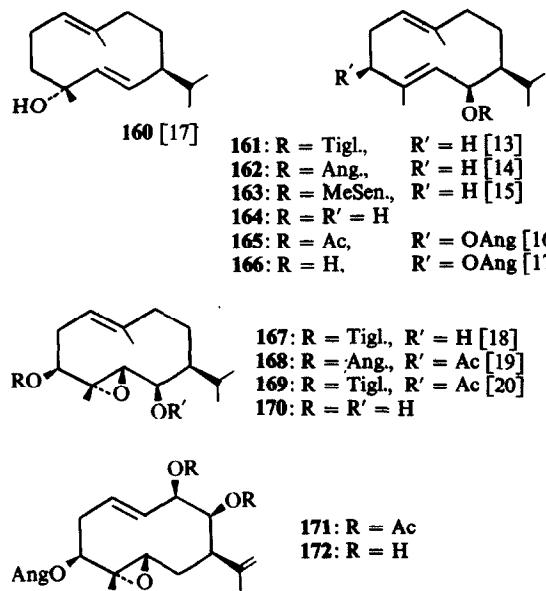
Tabelle 14. $^1\text{H-NMR}$ -Signale von 148–154 (CDCl_3) (δ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	148	149	150	152	153	154
1 α -H	dd 4.58*	dd 4.58*	dd 4.57*	m 4.68	dd 3.32	—
2 β -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 ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen klären. Es handelt sich danach um die Verbindungen 160–163, 165 und 167–169.



Schema 13.

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 Eu(fod)₃ lassen sich alle Konfigurationen festlegen. Auch das ¹³C-NMR-Spektrum des Diols 170 ist gut mit der Konstitution vereinbar.

Die oberirdischen Teile von *S. platyphylloides* enthalten ein weiteres Germacren-Derivat der Summenformel C₂₄H₃₄O, bei dem es sich nach dem ¹H-NMR-Spektrum um ein Epoxid mit zwei Acetatgruppen und einen Angelicat-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 Dioxyangelicat 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 (δ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	171 C ₆ D ₆	172 CDCl ₃ (CDCl ₃)
1-H	t 5.37	t 5.16
2-H	ddd 2.50	m 2.4
2'-H	ddd 2.35	m 2.4
3 α -H	dd 5.17	m 5.2
5 α -H	d 2.67	d 3.21
8-H	d 5.31	dd 3.81*
9-H	d(br) 5.55	d 3.70
12-H	s(br) 5.19	s(br) 5.21
12'-H	s(br) 5.00	s(br) 5.04
13-H	s(br) 1.61	s(br) 1.65
14-H	s 1.12	s 1.34
15-H	s(br) 1.66	s(br) 1.70
OCOR	m 5.76 (1H) m 2.01 (6H)	qq 6.08 dq 1.99 dq 1.91
OAc	s 1.82 s 1.79	s 2.07 s 2.09
OH		d 3.09*

J (Hz): 1.2 = 6.5; 2.2' = 13; 2.3 = 6.5; 5.6 α = 6; 8.9 = 4. * 8, OH = 10.

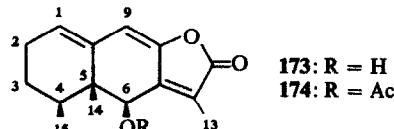
Die Wurzeln von *S. vellereus* enthalten neben Furanoeremophilanen ein Lacton der Summenformel C₁₅H₁₈O₃ mit einem UV-Maximum bei 334 nm. Das IR-Spektrum

Tabelle 15. ¹H-NMR-Signale von 160–170 (δ -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	dd 4.97		d 5.06	dd 5.30	d 0.95	d 0.91	s 1.12	dd 1.59	C ₆ D ₆
161	m 4.92		d(br) 5.11	d(br) 6.06	d 1.07	d 0.99	s 1.46	s 1.45	C ₆ D ₆
162	m 4.95		d(br) 4.91	d(br) 5.69	d 0.96	d 0.95	s 1.60	s 1.57	CCl ₄
163	m 4.86		m 4.86	d(br) 5.58		d 0.93		s 1.54	CDCl ₃
164	m 4.90		m 4.90	d(br) 4.51	d 0.99	d 0.97	s 1.57	s 1.44	CCl ₄
165	d(br) 5.21	dd 5.86	d 5.33	dd 5.98	d 1.19	d 1.12	s 1.49	s 1.31	C ₆ D ₆
166	d(br) 4.95	dd 5.47	d 5.38	dd 4.67	d 1.16	d 1.15	s 1.56	s 1.36	C ₆ D ₆
167	m 5.09	ddd 5.45	d 2.85	dd 3.68	d 1.16	d 1.00	s 1.04	s 1.56	C ₆ D ₆ 76°
168	m 5.23	ddd 5.75	d 2.97	dd 5.30	d 1.15	d 1.08	s 1.16	s 1.59	C ₆ D ₆ 76°
169	m 5.24	ddd 5.76	d 2.99	dd 5.33	d 1.21	d 1.11	s 1.07	s 1.60	C ₆ D ₆ 76°
170	m 4.96	ddd 4.22	d 2.71	dd 3.70	d 1.18	d 0.98	s 1.62	s 1.56	C ₆ D ₆ 72°

Kopplungskonstanten [J (Hz)]: 11.12 = 11.13 = 7; 161–165: 5.6 = 7. 165/166: 1.2 = 12; 2 α , 2 β = 13; 2 α , 3 α = 5; 2 β , 3 α = 11; 6.7 = 1; 160: 1.2 = 12; 5.6 = 15; 6.7 = 10; 167–170: 2 α , 3 α = 5; 2 β , 3 α = 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 (¹³C-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 (CDCl₃).

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 6β -Hydroxyligularenolid:



Schema 14.

Tabelle 17. ^1H -NMR-Daten von 173–174 (CDCl_3) (δ -Werte, TMS als 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 α -H	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0
6 α -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 Furansesquiterpene 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 oxydative 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 6a-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	21 g Bl.: 25 mg 22, 10 mg 126, 6 mg 99

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. laetus</i> Soland. (B.G. Kopenhagen) Herbar-Nr. 76-23	30 g W.:	700 g Bl.: 40 mg 16, 40 mg 18
<i>S. lytaticus</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> Bibb. (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. rutenensis</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

S. vellereus Franch.
(B.G. Kopenhagen)
Herbar-Nr. 76-310

200 g W.: 100 mg 71, 2 g 23, 100 mg 3 und 5 (ca 3:1), 10 mg 11 und 14 (ca 2:1),
10 mg 39 (E-PE 1:1), 15 mg 31, 5 mg 32
(E-PE 1:1), 20 mg 34 und 35 (ca 3:1),
20 mg 27 (E-PE 1:1), 10 mg 28
(E-PE 1:1), 20 mg 173 (E-PE 1:1)

1 kg Bl.: 10 mg 17, 20 mg 20, 20 mg 18,
20 mg 42, 20 mg 41, 10 mg 22

B. Andere Sesquiterpene enthaltende Arten

Pflanze und Herkunft	Wurzel	oberirdische Teil
<i>S. adonisfolius</i> Loisl. (B.G. Liege) Herbar-Nr. 76-11	150 g W.: 100 mg 102	1 kg Bl.: 40 mg 81, 30 mg 82
<i>S. bicolor</i> (Willd.) Tod. (B.G. Brüssel) Herbar-Nr. 76-33	300 g W.: 4 mg 74, 70 mg 116	5 kg Bl.: 200 mg 72, 200 mg 70, 300 mg 116
<i>S. capitatus</i> (Wahlenb.) Steudel (B.G. Neuchatel) Herbar-Nr. 76-284	500 g W.: 50 mg 122, 25 mg 123, 150 mg 124 (E-PE 1:3)	2 kg Bl.: 200 mg 74, 4 mg 70, 150 mg 123 und 124 (ca 1:2)
<i>S. crassulifolius</i> (Sch. Bip.) DC. (Südafrika) Herbar-Nr. 73-8	300 g W.: 40 mg 78, 20 mg 72, 1 g 149, 150 mg 162, 700 mg 161, 100 mg 131, 3 g 127, 132 und 136 (2:1:2), 200 mg 129, 134 und 138 (ca 1:10:5)	1 kg Bl.: 100 mg 72, 100 mg 78, 50 mg 131, 400 mg 129, 134 und 138 (ca 1:1:1), 4 g 127, 132 und 136 (ca 2:1:1), 1,3 g 161, 1 g 150 und 149 (ca 1:1)
<i>S. ficooides</i> Harv. (Südafrika) Herbar-Nr. 73-7	200 g W.: 10 mg 72, 40 mg 77, 100 mg 126, 250 mg 129, 134 und 138 (ca 1:5:5), 1 g 127, 136 und 140 (ca 1:10:10), 20 mg 165	2 kg Bl.: 800 mg 167 (E-PE 1:1), 200 mg 168 (E-PE 1:3), 200 mg 169 (E-PE 1:3), 100 mg 144 (E-PE 1:10), 300 mg 127, 136 und 140 (ca 2:2:1), 200 mg 129, 134 und 138 (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 116	1,5 kg Bl.: 200 mg 72, 1,5 g 116, 10 mg 120
<i>S. helenitis</i> (L.) Schinz. et Thell (B.G. Göttingen) Herbar-Nr. 76-287	100 g W.: 5 mg 76	50 g Bl.: —
<i>S. phonolithicus</i> Dtr. (Südafrika) Herbar-Nr. 73-3	500 g W.: 10 mg 78, 13 mg 75, 10 mg 147, 14 mg 163 (E-PE 1:10), 10 mg 156, 50 mg 148 (E-PE 1:1), 50 mg 152 (E-PE 1:1), 400 mg 127, 132, 136 und 140 (ca 2:2:1:1), 15 mg 61	10 kg Bl.: 250 mg 78, 260 mg 77, 14 mg 147, 13 mg 157 (E-PE 1:20), 7 mg 163 (E-PE 1:10), 12 mg 160 (E-PE 1:3), 50 mg 156 (E-PE 1:3), 5 g 148 und 152 (ca 1:1), 10 g 127, 132, 136 und 140 (ca 2:2:1:1), 300 mg 129, 134, 138 und 142 (ca 2:2:1:1), 200 mg 126, 100 mg 131 (E-PE 1:10), 30 mg 145, 20 mg 146
<i>S. platyphylloides</i> Somm. et Levier (B.G. Dresden) Herbar-Nr. 76-48	1,5 kg W.: 0,1 mg 83, 0,5 mg 84, 50 mg 76, 20 mg 112 (E-PE 1:1), 40 mg 114 (E-PE 1:1)	500 g Bl.: 20 mg 72, 20 mg 73, 35 mg 171 (E-PE 1:1)
<i>S. syringifolius</i> O. Hoffm. (East African Herbar)	—	150 g Bl.: 4 mg 72
<i>S. viscosus</i> L. (B.G. Liege) Herbar-Nr. 76-46	,100 g W.: 40 mg 116	2 kg Bl.: 100 mg 116

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

<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 β -angeloyloxy- toxol
<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, CCl_4 bzw. CHCl_3 ; $^1\text{H-NMR}$. Bruker WH 270 bzw. Varian HA 100, $^{13}\text{C-NMR}$. Varian CFT 20, δ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard; MS. Varian MAT 711 bzw. 311 A, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Ellmer Polarimeter, 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 langketigen 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 cm^{-1} . $[\alpha]_D = +58.7$ ($c = 1.2$). MS. M^+ m/e 216.150 (100%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$ 216.150); —Me 201(41); $-\text{CH}_2=\text{CHMe}$ (RDA) 174 (15).

6 β -Angeloyloxy-9 β -hydroxy-furanoeremophil-1(10)-en(3). Farbloses Öl, IR. OH 3600; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650 cm^{-1} . MS. 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); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 83 (100). 10 mg 3 rührte man in 5 ml Et_2O 1 hr mit 100 mg MnO_2 . Nach DC erhielt man 7 mg 11.

6 β -Isovaleryloxy-9 β -hydroxy-furanoeremophil-1(10)-en(4). Farbloses Öl, IR. OH 3600; CO_2R 1735 cm^{-1} . MS. 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 —CO 57 (100).

6 β -Senecioyloxy-9 β -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 cm^{-1} . MS. 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); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 83 (100).

6 β -Methacryloyloxy-9 β -hydroxy-furanoeremophil-1(10)-en(6). Farbloses Öl, IR. OH 3620; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650 cm^{-1} . MS. 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 — H_2O 212 (95); $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$ 69 (100).

1,10 β -Epoxy-6 β -angeloyloxy- (bzw. 6 β -Senecioyloxy-) - 9 β -hydroxy-furanoeremophil (27 und 28). Farbloses, nicht getrenntes Öl, IR. OH 3600; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 316.167 (14%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$ 316.167); $-\text{H}_2\text{O}$ 298 (29); $-\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 230 (60); 230 — H_2O 212 (95); $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$ 69 (100).

1,10 β -Epoxy-3 α -hydroxy-6 β -senecioyloxy-furanoeremophil (32). Farbloses Öl, IR. OH 3600; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 346.178 (1%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$ 346.178); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100). 5 mg 27 und 28 gaben nach 1 hr Rühren mit 50 mg MnO_2 in 3 ml Et_2O nach DC 3 mg 34 und 35.

1,10 β -Epoxy-3 α -acetoxyl-6 β -senecioyloxy-furanoeremophil (33). Farbloses Öl, IR. OAc 1745; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 348.178 (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); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 83 (100).

1,10 β -Epoxy-3 α -acetoxyl-6 β -senecioyloxy-furanoeremophil (33). Farbloses Öl, IR. OAc 1745; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 348.178 (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); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 83 (100).

1-Oxo-6 β -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 cm^{-1} . MS. 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); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 83 (100).

6 β -[2-Methylbutyryloxy]-10 β -hydroxy-3-oxofuranoeremophil-1,2-en(41). Farbloses Öl, IR. OH 3570; CO_2R 1740; $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 1680 cm^{-1} . MS. M^+ m/e 332.162 (4%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_5$ 332.162); $-\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 244 (45); $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$ 71 (100).

6 β -Angeloyloxy- (bzw. 2-Methylbutyryloxy) -10 β -hydroxy-3-oxofuranoeremophil-1(2)-en (42 und 43). Nicht getrenntes, farbloses Öl, IR. OH 3560; CO_2R 1740; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1645;

$\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 1680; Furan 1570 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 346.177 und 344.161 (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$ 346.178 und für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3$ 344.161). 50 mg **42** und **43** in 3 ml MeOH erwärmt man 3 hr mit 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure zum Sieden. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Et_2O 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 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 240.114 (100%) (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 240.115) – 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 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 260.140 (100%) (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 260.141); – Me 245 (23); – H_2O 242 (30); 242 – Me 227 (35).

$$[\alpha]_{24^\circ}^2 = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{+14 \quad +16 \quad +22 \quad +89^\circ} (c = 1.6)$$

14-Hydroxy-1,2-dehydrocacalolmethylether(49). Farbloses Öl, IR. OH 3610; Aromat 1605; Furan 1570; $\text{C}=\text{C}$ 1630 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 258.126 (100%) (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 258.126); – Me 243 (4); – OH 241 (6); – H_2O 240 (4); 240 – Me 225 (61).

14-Angeloyloxy-1,2-dehydrocacalolmethylether(50). Farbloses Öl, IR. $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1710, 1650; Aromat 1600; Furan 1560 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 340.168 (100%) (ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 340.167); – OCOC_4H_7 241 (74); – $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 240 (32); 240 – Me 225 (95).

$$[\alpha]_{24^\circ}^2 = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{+85 \quad +87 \quad +95 \quad +157^\circ} (c = 1.8)$$

14-Oxo-1,2-dehydrocacalolmethylether(51). Gelbliches Öl, IR. CHO 2740, 1690; Aromat 1600, 1325, 1305, 1230; Furan 1560 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 256.109 (44%) (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 256.110); – Me 241 (100); – OMe 225 (13).

$$[\alpha]_{24^\circ}^2 = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 438 \text{ nm}}{+54 \quad +57 \quad +71 \quad +176^\circ} (c = 1.6)$$

14-Angeloyloxy-3 β -hydroxy-1,2-dehydrocacalolmethylether(52). Farbloses Öl, IR. OH 3600; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715, 1640; $\text{C}=\text{C}$ 1630; Aromat 1610 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 356.162 (80%) (ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5$ 356.162); – H_2O 338 (43); – $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 256 (43); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ}^2 = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-81 \quad -84 \quad -93 \quad -147^\circ} (c = 1.5)$$

14-Angeloyloxy-3 β ,13-dihydroxy-1,2-dehydrocacalolmethylether(53); Nicht völlig rein erhaltenes farbloses Öl, IR. OH 3600; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715, 1640 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 372.156 (15%) (ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6$ 372.157); – H_2O 354 (3); – $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 273 (4); – $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 272 (4); 273 – H_2O 255 (12); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (35); 83 – CO 55 (100).

$$[\alpha]_{24^\circ}^2 = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-35 \quad -37 \quad -44 \quad -44^\circ} (c = 1.1)$$

3-Methoxy-1-oxo-2,3-dihydrocacalol(55). Gelbe Kristalle aus E-PE, Schmp. 124°. UV (Et_2O). $\lambda_{\max} = 380, 313, 277, 266, 230 \text{ nm}$ ($\epsilon = 6600, 19100, 11700, 11400, 21300$). IR. $\text{CO}-\text{CH}=\text{C(OH)}$ (H bonded CO) 3600–2700, 1650; Furan 1540 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 272.105 (61%) (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ 272.105); – Me 257 (100); 257 – CO 239 (95). 5 mg **55** in 2 ml Acetanhydrid erwärmt man unter Zusatz von 10 mg 4-Pyrrolidinopyridin [10] 30 min auf 70°. Nach Abdampfen des Anhydrids i. Vak. nahm man in CHCl_3 auf, wusch neutral und erhielt aus $\text{CHCl}_3-\text{Et}_2\text{O}$ farblose Kristalle vom Schmp. 249° (**57**). UV. $\lambda_{\max} = (356) 332 \text{ nm}$. IR. PhOAc 1760; Aromat 1615, 1120, 1095 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 – Me 271 (100).

3-Methoxy-1-oxo-2,3-dehydrocacalolmethylether(56). Nicht völlig rein erhaltenes, gelbfärbtes Öl, UV (Et_2O). $\lambda_{\max} = 297 \text{ nm}$. IR. $\text{C}=\text{O}$ 1655; Aromat 1595, 1335, 1310, 1250 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 286.121 (60%) (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 286.121); – Me 271 (100).

2-Methoxy-1-oxo-2,3-dehydrocacalol(58). Gelbe Kristalle, Schmp. 117° (E-PE). UV (Et_2O). 376, 308, 282, 241 nm ($\epsilon = 6600, 11300, 7600, 14600$). IR. $\text{CO}-\text{CH}=\text{C(OH)}$ (H bonded CO) 3500–2800, 1640; Aromat 1610, 1245, 1215 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 272.105 (62%) (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ 272.105); – Me 257 (100)

$$[\alpha]_{24^\circ}^2 = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \text{ nm}}{+288 \quad +298 \quad +369^\circ} (c = 0.2)$$

2-Methoxy-1-oxo-2,3-dehydrocacalolmethylether(59). Gelbe Kristalle aus CCl_4 , Schmp. 195°. UV (Et_2O). $\lambda_{\max} = (330), 297 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9000, 14400$). IR. $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 1655, 1620; Aromat 1593, 1335, 1310 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 286.121 (62%) (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 286.121); – Me 271 (100); – CHO 277 (33).

$$[\alpha]_{24^\circ}^2 = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \text{ nm}}{+210 \quad +222 \quad +265^\circ} (c = 1.6)$$

3β -[2-Methylbutyryloxy]-2,3-dihydroeuparin(65). Gelbliches Öl, nicht völlig frei von **64**, IR. OH (brückengebunden) 3500–2700, CO_2R 1740; $\text{C}=\text{O}$ 1660 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 318.147 (1%) (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 318.147); – $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ 216 (100); 216 – Me 201 (95).

7-Methoxy-euparinmethylether(69). Farbloses Öl, IR. $\text{C}=\text{O}$ 1685; Aromat 1620, 1585, 1565, 1420, 1365, 1300 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 260.105 (100%) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ 260.105); – Me 245 (92); – CH_2O 230 (33).

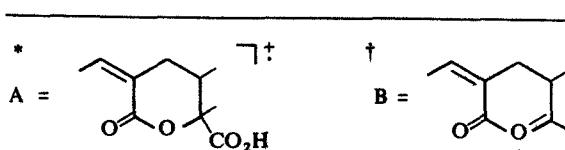
10-Acetoxy-lachnophyllolangelicat(99). Farbloses Öl, UV. $\lambda_{\max} = 283, 267, 254 \text{ nm}$. IR. OAc 1750, 1250; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1710, 1650; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2220 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 288.136 (2%) (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 288.136); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 83 (100). 8 mg **99** erwärmt man in 2 ml MeOH 5 min mit 0.5 ml 1N KOH auf 50°C. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Et_2O auf und reinigte durch DC (E-PE 1:1). Man erhielt 3 mg **100**, farbloses Öl, IR. OH 3620, $\text{C}\equiv\text{C}$ 2240; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 246 (3%); – $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ 146 (72); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 83 (100).

Senaetnin(105). Farblose Kristalle aus E-PE, Schmp. 183.5°. IR. 1770, 1750, 1740 (CO_2R , OAc), Lactam 1720 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); $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}^+$ 133 (100); 133 – CO 105 (35).

$$[\alpha]_{24^\circ}^2 = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 365 \text{ nm}}{+10.6 \quad +11.1 \quad +12.6 \quad +13.1 \quad +31.5} (c = 2.5)$$

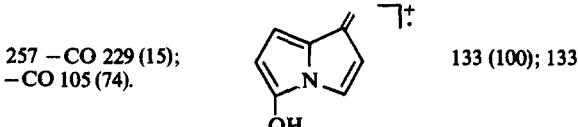
35 mg **105** in 2 ml MeOH versetzte man bei Raumtemp. mit 1 ml 0.5 N Natriummethylat-Lösung. Nach 10 min verdünnte man mit Wasser, nahm die Neutralteile in Et_2O auf und versetzte die wässrige Phase mit verd. Schwefelsäure. Mit Et_2O erhielt man 15 mg **107**, zähles, farbloses Öl. IR. CO_2H 3400–2400, 1710; OAc 1750, 1250 cm^{-1} . MS. M^+ –; A^+ *m/e* = 198 (12%); B† 153 (48); MeCO^+ 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). Zähles, farbloses Öl, IR. CO_2R 1765, 1740 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 403.162 (2%) (ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_7$,





C₁₃H₂₀O₆ 272 (20); 272 - Me 257 (23), 272 - OH 255 (38);



133 (100); 133

Platiphyllid(112). Farbloses Öl, IR. γ -Lacton 1780; C=C 3090, 1650, 900 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 214.099 (48%) (ber. für C₁₄H₁₄O₂ 214.099); - Me 199 (17); -C₅H₇ 147 (100); 147 -CO 119 (90).

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

Senoxepin(114). Gelbliches Öl, IR. γ -Lacton 1775, C=C 3080, 1680, 1650, 900, 840 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 230.094 (100) (ber. für C₁₄H₁₄O₃ 230.094); -CHO 201 (42); -C₅H₈ 162 (65); 162 -CO 134 (39).

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

20 mg 114 in 5 ml Et₂O hydrierte man unter Zusatz von 20 mg Palladium-BaSO₄ (10 proz.) bis zur Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff. Man erhielt 20 mg 115, farbloses Öl, IR. γ -Lacton 1775 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 236.141 (ber. für C₁₄H₂₀O₃ 236.141).

3 α -Angeloyloxy-9 β -hydroxy-8-oxo-10 β -H-eremophil-11-en(116). Farbloses Öl, IR. OH 3490 (brückengebunden); C=O und C=CCO₂R 1710; C=CH₂ 900 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 334.214 (8%) (ber. für C₂₀H₃₀O₄ 334.214); -O=C=C(Me)-CH=CH₂ 252 (20); -C₄H₇CO₂H 234 (18); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

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

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; C=O und C=CCO₂R 1720 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 376.225 (4%) (ber. für C₂₂H₃₂O₅ 376.225); -AcOH 316 (30); 316 -C₄H₇CO₂H 216 (29); C₄H₇CO⁺ 83 (100). 20 mg 116 in 2 ml Et₂O versetzte man mit 20 mg LiAlH₄. Nach 5 min zerstörte man mit verd. Schwefelsäure und nahm in Et₂O auf. Den Eindampfrückstand acetylierte man wie oben und erhielt nach DC (E-PE 1:3) 10 mg 119, farbloses Öl, IR. OAc 1750; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 420.251 (1%) (ber. für C₂₄H₃₆O₆ 420.251); MeCO⁺ 43 (100).

3 α -Tiglinyloxy-9 β -hydroxy-8-oxo-10 β -H-eremophil-11-en(117). Farbloses Öl, IR. OH 3490; C=O 1710, C=CCO₂R 1710, 1650 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 334.214 (29%) (ber. für C₂₀H₃₀O₄ 334.214); -C₄H₇CO₂H 234 (68); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

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

3 α -Senecioyloxy-9 β -hydroxy-8-oxo-10 β -H-eremophil-11-en(118). Farbloses Öl, IR. OH 3500; C=O 1710; C=CCO₂R 1710, 1650 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 334.214 (24%) (ber. für C₂₀H₃₀O₄ 334.214); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

3 α -Angeloyloxy-9 β -hydroxy-8-oxo-eremophil-7(11)en(120). Nicht ganz rein erhaltenes Öl, IR. OH 3500; C=CCO₂R 1720, 1650; C=C-C=O 1690 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 334.214 (30%) (ber. für C₂₀H₃₀O₄ 334.214); C₄H₇CO₂H 234 (15); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

Petasol-tiglat(124). Farbloses Öl, IR. C=CCO₂R 1715, 1650;

C=C-C=O 1675 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 316.204 (15%) (ber. für C₂₀H₂₈O₃ 316.204); -C₄H₇CO₂H 216 (35); 216 - Me 201 (18); 216 - Isopren 148 (100); C₄H₇CO⁺ 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; C=C-C=O 1665, 1630 cm⁻¹. MS. 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; C=O 1710; C=CH₂ 3080, 893 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 438.351 (ber. für C₃₀H₄₆O₂ 438.350).

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

20 mg 129 in 3 ml Et₂O ergaben mit 30 mg LiAlH₄ 10 mg Betulin (130), nach IR- und NMR-Spektren identisch mit authentischem Material.

3-Oxolup-19,20-en(131). Farbloses Öl, IR. C=O 1708; C=C 848 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 424.369 (ber. für C₃₀H₄₈O 424.371).

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

3-Oxo-lup-19,20-en-28-säuremethylester(133). Farblose Kristalle, Schmp. 172°. IR. CO₂R 1727; C=O 1707; C=C 850 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 468.361 (ber. für C₃₁H₄₈O₃ 468.360).

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

20 mg 133 ergaben nach Reduktion mit LiAlH₄ 10 mg 22,29H-19,20-Dehydrobetulin(135), farblose Kristalle, Schmp. 196°. MS. M⁺ m/e 442 (15%), -MeOH 411 (81); C₃H₇⁺ 43 (100).

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

3,28-Dioxo-lup-19,20-en(134). Farblose Kristalle, Schmp. 161°. IR. CHO 2700, 1725; C=O 1708; C=C 853 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 438.350 (ber. für C₃₀H₄₆O₂ 438.350).

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

Mit LiAlH₄ erhielt man 135, identisch mit dem 133 erhaltenen Diol.

3-Oxo-lup-12,13-en-28-säuremethylester(137). Farblose Kristalle, Schmp. 188°. IR. CO₂R 1728; C=O 1707; C=C 870 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 468.360 (9%) (ber. für C₃₁H₄₈O₃ 468.360); RDA 262 (80); -CO₂Me 203 (100).

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

15 mg 137 gaben mit LiAlH₄ 7 mg 3,28-Dioxy-lup-12,13-en(139). Schmp. 220°.

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

MS. M⁺ m/e 442 (5%); -CH₂OH 411 (16); RDA 234 (18); 234 -CH₂OH 203 (100).

3,28-Dioxolup-12,13-en(138). Farbloses Öl, IR. CHO 2700, 1720; C=O 1701 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 438.349 (ber. für C₃₀H₄₆O₂ 438.350).

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

Mit LiAlH₄ erhielt man das gleiche Diol wie aus 141.

3-Oxolup-9,10-en-28-säuremethylester(141). Farblose Kristalle, Schmp. 182°. IR. CO₂R 1730; C=O 1707 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 468.361 (ber. für C₃₁H₄₈O₃ 468.360).

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

10 mg **141** gaben mit 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).

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

3,28-Dioxylup-9,10-en(142**)**. Farbloses Öl, IR. CHO 2710, 1732; C=O 1710 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 438.345 (ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$ 438.350).

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

Mit LiAlH_4 erhielt man das gleiche Diol wie aus **141**.

Lup-12,13-en-3 β -olacetat(144**)**. Farblose Kristalle, Schmp. 186° IR. OAc 1740 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); $-\text{Me}$ 203 (27).

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

Oblodiol-3-angelicat(149**)**. Farbloses Öl, IR. OH 3620; $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1710, 1650 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).

Oblodiol-3-tiglat(150**)**. Farbloses Öl, IR. OH 3630; $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1710, 1655 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); $220 - \text{H}_2\text{O}$ 220 (91); $202 - \text{C}_3\text{H}_7$ 159 (100); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (86).

Oblodiol-3-(3-methylpent-2-enoat) und 7,8H-6,7-Dehydroobiodiol-3-(3-methylpent-2-enoat)(148** und **152**)**. Nicht trennbares, farbloses Öl, IR. OH 3620; $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1715, 1650 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* $- \text{C}_5\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ 220.184 (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ 220.183) (52); $\text{C}_5\text{H}_9\text{CO}^+$ 97 (100). 1 g **148** und **152** reduzierte man in 50 ml Et_2O mit 1.5 g LiAlH_4 . Nach DC(E-PE 2:1) erhielt man 250 mg Oblodiol **151** und 250 mg 7,8H-6,7-Dehydroobiodiol (**153**), farbloses Öl, IR. OH 3620, C=C 847 cm^{-1} .

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

MS. M^+ *m/e* 238.194 (8%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2$ 238.193). 16 mg **153** in 4 ml Pyridin rührte man 7 hr mit 50 mg CrO_3 . Nach Zugabe von Et_2O wurde neutralgewaschen. Nach DC (E-PE 1:3) erhielt man 14 mg **154**, farbloses Öl, IR. OH 3615; C=O 1708 cm^{-1} .

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

32 mg **153** hydrierte man in MeOH mit Pd/BaSO_4 . Man erhielt 30 mg Dihydroobiodiol, identisch mit authentischem Material.

Isothymolmethylether(157**)**. Farbloses Öl, IR. Aromat 1600, 1500, 1350 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 164.119 (33%) (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ 164.120); $-\text{Me}$ 149 (100).

4 β -Hydroxy-14H-14H-germacren **D(**160**)**. Farbloses Öl, IR. OH 3610; C=C 875 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); C_6H_9^+ 81 (100).

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

6 β -Tiglinoyloxy-6,7H-germacren **C(**161**)**. Farbloses Öl, IR. $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1715, 1658; C=C 855 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).

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

50 mg **161** in 3 ml Et_2O versetzte man mit 50 mg LiAlH_4 . Nach

DC (E-PE 1:1) erhielt man 25 mg **164**, farbloses Öl, IR. 3630; C=C 853 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); C_6H_9^+ 81 (100).

6 β -Angeloxy-6,7H-germacren **C(**162**)**. Farbloses Öl, IR. $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1715, 1655; C=C 855 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).

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

6 β -[3-Methyl-pent-2-enyloxy]-6,7H-germacren **C(**163**)**. Farbloses Öl, IR. $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1715, 1650; C=C 855 cm^{-1} . MS. M^+ *m/e* 318 (1%); $-\text{C}_5\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ 204 (42); $\text{C}_5\text{H}_9\text{CO}^+$ 97 (100). 15 mg **163** in 2 ml Et_2O reduzierte man mit 10 mg LiAlH_4 . Nach DC (E-PE 1:3) erhielt man 7 mg 6 β -Hydroxy-6,7H-germacren C, farbloses Öl, IR. OH 3630; C=C 853 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); C_6H_9^+ 81 (100).

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

6 β -Acetoxy-3 β -angeloyloxy-6,7H-germacren **C(**165**)**. Farbloses Öl, IR. OAc 1740; $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1715, 1650 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).

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

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 β -Angeloxy-6 β -hydroxy-6,7H-germacren C (**166**), farbloses Öl, IR. OH 3480; $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1710, 1650 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).

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

6 β -H,3 β -tiglinoyloxy-4,5,6,7H-4,5-epoxygermacren **C(**167**)**. Farbloses Öl, IR. OH 3480; $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1655 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).

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

6 β -Acetoxy-3 β -angeloyloxy-4,5,6,7H-4,5-epoxygermacren **C(**168**)**. Farbloses Öl, IR. OAc 1740; $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1712, 1650 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); $278 - \text{AcOH}$ 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 Et_2O reduzierte man mit 20 mg LiAlH_4 . Nach DC (E-PE 2:1) erhielt man 10 mg 3 β ,6 β -Dioxy-4,5,6,7H-4,5-epoxygermacren C (**170**), farbloses Öl, IR. OH 3600 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); C_3H_7^+ 43 (100).

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

6 β -Acetoxy-3 β -tiglinoyloxy-4,5,6,7H-4,5-epoxygermacren **C(**169**)**. Farbloses Öl, IR. OAc 1740, $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1712, 1650 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 Et_2O reduzierte man mit 20 mg LiAlH_4 . Nach DC (E-PE 2:1) erhielt man 10 mg 3 β ,6 β -Dioxy-4,5,6,7H-4,5-epoxygermacren C (**170**), farbloses Öl, IR. OH 3600 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); C_3H_7^+ 43 (100).

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

¹³C-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.

8β,9β-Diacetoxy-3β-angeloyloxy-4,5,6,7-H-4,5-epoxy-germ-acren C(171). Farbloses Öl, IR. OAc 1750, 1255; C=CCO₂R 7120, 1650 cm⁻¹

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

MS. M⁺ m/e 434.230 (0.1%) (ber. für C₂₄H₃₄O₇, 434.230); -C₄H₇CO₂H 334 (3); 334 -AcOH 274 (1); 274 -AcOH 214 (3); C₄H₇CO⁺ 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=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 350.209 (0.5%) (ber. für C₂₀H₃₀O₅, 350.216); -C₄H₇CO₂H 250 (2); 250 -H₂O 232 (1); C₄H₇CO⁺ 83 (100). 6β-Hydroxyligularenolid(173). Farbloses Öl, IR. OH 3600, γ-Lacton 1780 cm⁻¹. MS. M⁺ m/e 246.126 (100%) (ber. für C₁₅H₁₈O₃, 246.126); -Me 231 (54); -H₂O 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; γ-Lacton 1775 cm⁻¹. UV (Et₂O) λ_{max} = 334 nm (ε = 25500). MS. M⁺ m/e 288.137 (41%) (ber. für C₁₇H₂₀O₄, 288.136); -AcOH 228 (63); MeCO + 43 (100).

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

LITERATUR

1. 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).
2. 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.).
3. Bohlmann, F., Zdero, C. und Rao, N. (1972) *Chem. Ber.* **105**, 3523.
4. Rodriguez-Hahn, L., Guzman, A. und Romo, J. (1968) *Tetrahedron* **24**, 477.
5. Harmatha, J., Samek, Z., Novotny, L., Herout, V. und Sorm, F. (1969) *Coll. Czech. Chem. Comm.* **34**, 1739.
6. Romo, J. (1969) *Pol. Inst. Quim. Univ. Nac. Auton., Mex.* **21**, 92.
7. Naya, K., Miyoshi, Y., Mori, H., Takai, K. und Nakanishi, M. (1976) *Chemistry Letters* 73.
8. Hayashi, K., Nakamura, N. und Mitshuhashi, H. (1973) *Phytochemistry* **12**, 2931.
9. Novotny, L., Krojidle, M., Samek, Z., Rohoutova, J. und Sorm, F. (1973) *Coll. Czech. Chem. Comm.* **38**, 739.
10. Steglich, W. und Höfle, G. (1969) *Angewandte Chemie* **81**, 1001.
11. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1970) *Chem. Ber.* **103**, 90.
12. Bohlmann, F., Jakupovic, J. und Lonitz, M. (1977) *Chem. Ber.* (im Druck).
13. Bonner, W. A. (1961) *Tetrahedron Letters* 417.
14. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1971) *Chem. Ber.* **104**, 964.
15. Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* (im Druck).
16. Kamthong, B. und Robertson, A. (1939) *J. Chem. Soc. [London]* 933.
17. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
18. Bohlmann, F., Zdero, C. und Suwita, A. (1975) *Chem. Ber.* **108**, 2818.
19. 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.
20. Suri, O. P., Sawohney, R. S., Bhatia, M. S. und Atal, C. K. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1061.
21. 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.
22. Jerina, D. M., Daly, J. W., Witkop, B., Zaltzman-Nirenberg, P. und Udenfriend, S. (1968) *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6525.
23. Bates, R. B. und Paknikar, S. K. (1966) *Chem. Ind.* 2170.
24. Herbst, D. und Djerassi, C. (1960) *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4337.
25. Chatterjee, A., Mukherjee, R., Srimany, S. K. und Bhattacharjee, S. (1966) *J. Ind. Chem. Soc.* 63.
26. Aplin, R. T., Halsall, T. G. und Norin, T. (1963) *J. Chem. Soc.* 3269.
27. Gupta, R. K. und Muhadevon (1968) *Chem. Abst.* 29900.
28. Crabbé, P., Ourisson, G. und Takahashi, T. (1958) *Tetrahedron* **279**.
29. Minato, H. und Ishikawa, M. (1967) *J. Chem. Soc. (C)* 423.
30. Damodaran, N. P. und Dev, S. (1968) *Tetrahedron* **24**, 4113.
31. Hikino, H., Hikino, Y., Takeshita, Y., Shirata, K. und Takemoto, T. (1963) *Chem. Pharm. Bull.* 547.
32. Cheng, Y. S., Kuo, Y. H., Lin, Y. T. (1967) *Chem. Comm.* 565; Nishino, C. und Tsuzuki, K. (1975) *Botyu-Kagaku* **40**, 62.
33. Jeffrey, C., personal communication.