

NEUARTIGE ESTER VON EREMOPHILEN-DERIVATEN AUS SÜDAFRIKANISCHEN *SENECIO*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN, ALBERT SUWITA und CHRISTA ZDERO

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

(Eingegangen am 27 Februar 1978)

Key Word Index *Senecio speciosus; S. polyodon; S. rhyncholaenus; Compositae; new eremophilane derivatives; new eudesmane derivatives; unusual ester groups.*

Abstract—The investigation of three further South African *Senecio* species afforded, in addition to known compounds, 11 new eremophilanes and two new eudesmane derivatives. Of special interest are some eremophilanes with three unusual acids as ester groups, which have not been found before in natural occurring compounds: 4- and 5-angeloyloxy hex-2c-enoic acid and 5-methyldodeca-2 α ,4,6 β -trienoic acid. The structures are elucidated by spectroscopic methods and by some chemical transformations. Chemotaxonomic aspects are discussed briefly.

EINFÜHRUNG

Die bisherigen Untersuchungen von *Senecio*-Arten haben neben Pyrrolizidin-alkaloiden vor allem Furanoeremophilan- und Eremophilan-Derivate als charakteristische Inhaltsstoffe ergeben [1]. Obwohl diese beiden Verbindungsklassen biogenetisch eng verwandt sind, ist es wahrscheinlich vom chemotaxonomischen Standpunkt ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal, welcher Typ in den betreffenden Arten vorherrscht. Wir haben drei weitere südafrikanische Arten, *Senecio speciosus* Willd., *S. polyodon* DC. und *S. rhyncholaenus* DC. auf ihre Inhaltsstoffe untersucht und gefunden, daß sie alle drei vor allem Eremophilan-Derivate enthalten.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die Wurzeln von *S. speciosus* (gesammelt südlich von Richmond in Natal) enthalten neben Bisabolen (1) und β -Farnesen (3) mehrere, z.T. schwer voneinander trennbare Eremophilan-Derivate bei denen es sich nach intensiven $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen um die Ketone 6, 7, 8, 14, 16, 17 und 19 sowie die Alkohole 13 und 20 handelt.

Bei den Verbindungen 14, 16, 17, 19 und 20 fällt sofort die relativ langwellige UV-Absorption auf (λ_{\max} 303 nm), die auf das Vorliegen des ungewöhnlichen Treenesters zurückzuführen ist. Entsprechend liefert die alkalische Verseifung nach Veresterung mit Diazomethan den erwarteten Methylester. Konstitution und Konfiguration dieses Esters folgt eindeutig aus den spektroskopischen Daten.

Das NMR-Spektrum zeigt das Vorliegen eines konjugierten Triens mit zwei *trans*-disubstituierten Doppelbindungen während die mittlere an C-5 methylsubstituiert sein muß (s. Tabelle 1). Die Spektren zeigen weiterhin, daß eine unverzweigte Pentylengruppe vorhanden sein muß. Die E-Konfiguration der 4,5-Doppelbindung

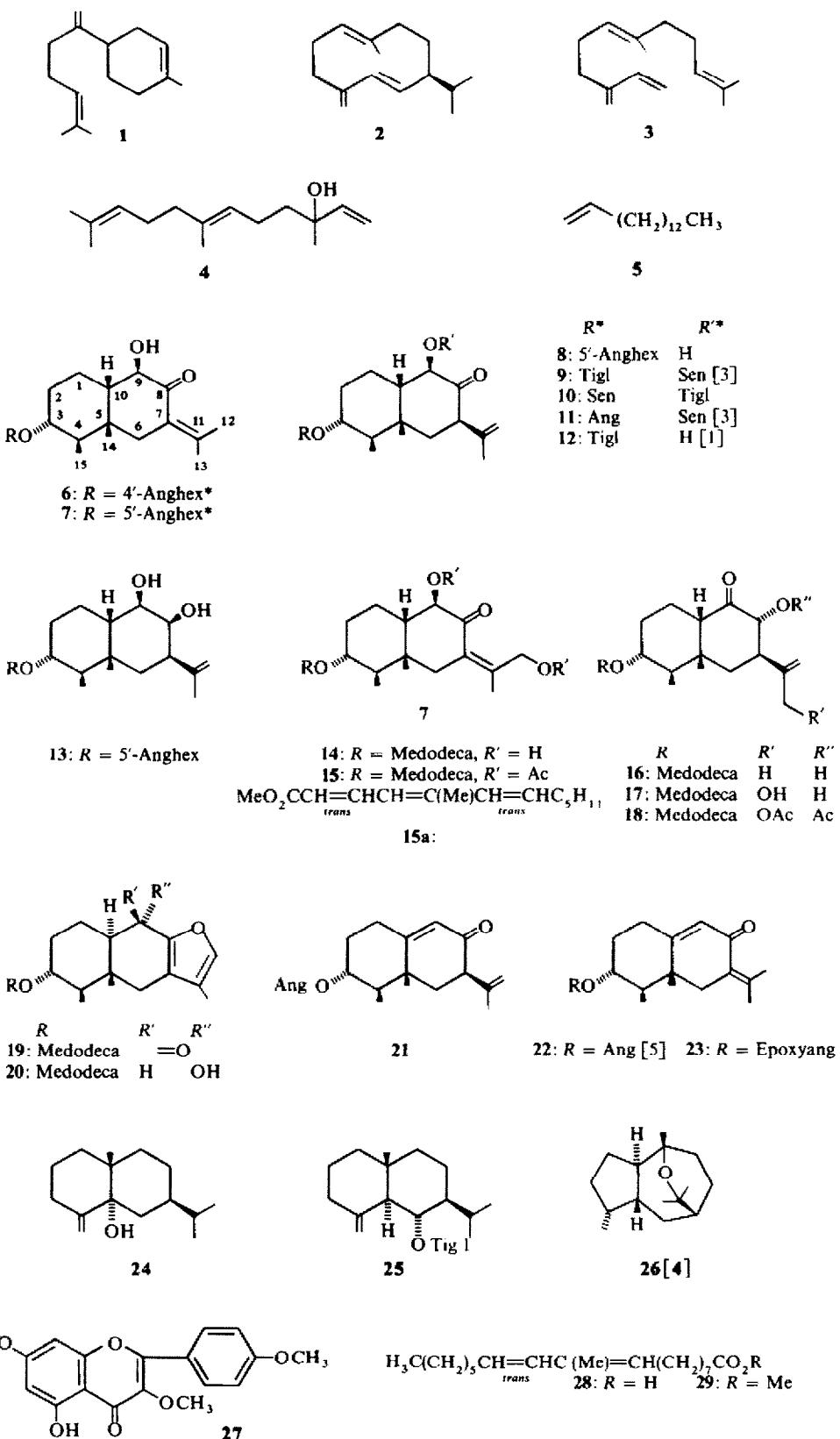
Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten für 15, 15a, 16 und 18, 270 MHz, δ -Werte, TMS als innerer Standard

	15	15a	16	18 (CDCl ₃)
3 β -H	ddd 4.82		ddd 4.87	ddd 4.86
6 β -H	d 3.02		—	—
7 α -H	—		dd(br) 2.43	dd(br) 2.75
8 β -H	—		dd 4.04	d 5.20
9 α -H	d 5.07		—	—
10 β -H	—		s(br) 2.33	s(br) 2.33
12-H	d 4.70		s(br) 4.95	s(br) 5.25
12'-H	d 4.55		s(br) 4.91	s(br) 5.13
13-H	{ s(br) 1.89	{ s(br) 1.84	d 4.54	d 4.61
13'-H				
14-H	d 0.96		d 0.85	d 0.85
15-H	s 1.01		s 1.14	s 1.15
2'-H	d 5.85	d 5.87	d 5.85	d 5.80
3'-H	dd 7.68	dd 7.70	dd 7.66	dd 7.65
4'-H	d 6.10	d(br) 6.10	d 6.09	d 6.09
6'-H	d 6.15	d(br) 6.16	d 6.16	d 6.15
7'-H	dt 5.96	dt 5.95	dt 5.95	dt 5.96
8'-H	dt 2.17	dt(br) 2.16	dt 2.16	dt 2.15
9'-H	tt 1.43	tt 1.43	tt 1.43	tt 1.43
10',11'-H	m 1.31	m 1.31	m 1.31	m 1.31
12'-H	t 0.90	t 0.90	t 0.90	t 0.90
13'-H	s(br) 1.99	s(br) 1.99	s(br) 1.99	s(br) 1.99
8-OAc	s 2.20	—	—	s 2.15
13-OAc	s 2.09	—	—	s 2.09
OH	—		d 3.74	—

$J(\text{Hz})$: 2 α ,3 β = 3 β ,4 α = 10; 2 β ,3 β = 5; 4,15 = 6.5; 6 β ,7 α = 12; 7 α ,8 β = 11; 8 β ,OH = 3; 2',3' = 15; 3',4' = 12; 6',7' = 15; 7',8' = 7; 8',9' = 7; 11',12' = 6.5; bei 15: 6 α ,6 β = 15; 9 α ,10 β = 12.5; 13,13' = 12.5; bei 18: 6 β ,7 α = 13; 7 α ,8 β = 12.5; 13,13' = 13.

ist jedoch nicht völlig gesichert, jedoch am besten mit den beobachteten Signallagen vereinbar, wenn man sie mit denen analoger Verbindungen vergleicht [2]. Im Massenspektrum der Naturstoffe gibt sich der Esterrest durch ein relativ intensives Fragment bei m/e 191 ($C_3\text{H}_{11}\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCO}^+$) zu erkennen.

*152. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 151. Mitt. Bohlmann, F. und Abraham, W. R. (1978) *Phytochemistry* 17, 1629.



*Ang = Angeloyl; Tigl = Tiglinoyl; Sen = Senecioyl; 4'-Anghex = $\text{COCH}=\text{CHCH(O Ang)Et}$; 5'-Anghex = $\text{COCH}=\text{CHCH}_2\text{CH(O Ang)Me}$; Medodeca = $\text{COCH}=\text{CHCH}=\text{C(Me)}\text{CH}=\text{CH(CH}_2)_4\text{Me}$

Dieser Esterrest ist offenbar in allen Fällen α -ständig an C-3 mit Eremophilan-Derivaten verknüpft, wie aus den NMR-Daten zu entnehmen ist (Tabelle 1). Bei dem Diol 14 konnte nur das entsprechende Diacetat 15 rein isoliert werden. Das NMR-Spektrum dieses Derivates zeigt eindeutig, daß die Ketogruppe konjugiert vorliegt, und daß die O-Funktion an der zur Ketogruppe *cis*-ständigen Methylgruppe eingeführt ist. Die Konfiguration an C-9 und C-10 ist aus der Kopplungskonstante für 9-H zu entnehmen ($J_{9,10} = 12.5$ Hz). Bei 16 und 17, das ebenfalls nur als Diacetat rein erhalten wurde, zeigen die entsprechenden NMR-Signale, daß hier die CO-Gruppe an C-9 und die OH-Gruppe α -ständig an C-8 steht (8β -H: d 5.20 [$J = 12.5$]; 10β -H: $s(br)$ 2.33). Die Stellung der zusätzlichen OAc-Gruppe bei 18 erkennt man deutlich an den entsprechenden Dubletts für 13-H (s. Tabelle 1). Wir möchten den Ester ohne O-Funktion an C-8, -9 und -13, der den Verbindungen 16 und 17 zugrunde liegt, Senspeciolatrienester nennen.

Die Konstitutionen der Furane 19 und 20 folgen aus dem Vergleich der NMR-Spektren mit denen bekannter Ester des gleichen Substitutionsmusters [1] (s. Tabelle 2).

Sehr schwer trennbar sind die Ester 6–8. Die Massenspektren zeigen, daß es sich bei den drei Verbindungen um isomere Verbindungen der Summenformel $C_{26}H_{38}O_6$ handelt. Die Natur der beiden isomeren Esterreste ist aus den NMR-Spektren besonders in Deuteriobenzol zu entnehmen (s. Tabelle 3). Einmal beobachtet man für das β -Proton ein Doppeldublett und einmal ein dt. Entsprechend erscheint das 4'-bzw. 5'-H als *ddd* bzw. *ddq*, was nur mit den angegebenen Strukturen vereinbar ist. Die Konstitutionen der Sesquiterpenteile ergibt sich wiederum aus Vergleichen mit den NMR-Spektren analoger Verbindungen [1]. Die Konfiguration bei dem Diol 13 an C-7-C-9 ist aus dem in den NMR-Spektren zu beobachtenden Kopplungen (s. Tabelle 3) zu entnehmen. Sie entsprechen denen bei analogen Verbindungen gefundenen [1]. Wir möchten die entsprechende Desangeloyloxy-Verbindung von 8 Sen-

Tabelle 2. 1H -NMR-Daten von 19 und 20, 270 MHz

	19($CDCl_3$)	20($CDCl_3$)
3 β -H	<i>ddd</i> 4.83	<i>ddd</i> 4.83
6 α -H	<i>d</i> 2.77	<i>d</i> 2.40
6 β -H	<i>d</i> 2.50	<i>d</i> 2.15
9 β -H	—	<i>m</i> 4.28*
10 α -H	<i>dd</i> 2.44	—
12-H	<i>q</i> 7.38	<i>s(br)</i> 7.14
13-H	<i>d</i> 2.00	<i>s(br)</i> 1.92
14-H	<i>d</i> 0.98	<i>d</i> 0.94
15-H	<i>s</i> 0.88	<i>s</i> 0.80
2'-H	<i>d</i> 5.89	<i>d</i> 5.86
3'-H	<i>dd</i> 7.69	<i>dd</i> 7.68
4'-H	<i>d</i> 6.11	<i>d</i> 6.10
6'-H	<i>d</i> 6.16	<i>d</i> 6.16
7'-H	<i>dt</i> 5.96	<i>dt</i> 5.95
8'-H	<i>dt</i> 2.17	<i>dt</i> 2.16
12'-H	<i>t</i> 0.92	<i>t</i> 0.90
13'-H	<i>s(br)</i> 1.99	<i>s(br)</i> 1.99

$J(Hz)$: $1\alpha,10\alpha = 3$; $1\beta,10\alpha = 10$; $2\alpha'3\beta = 3\beta,4\alpha = 11$; $2\beta,3\beta = 4.5$; $4,15 = 6.5$; $6\alpha,6\beta = 16.5$; $12,13 = 1$; $2'$ bis $13'$ (s. Tabelle 1).

* In C_6D_6 : $d(br)$ 3.98 ($J = 8.5$).

Tabelle 3. 1H -NMR-Daten von 6–8 und 13, 270 MHz

	6	7	8	13
3 β -H	<i>ddd</i> 4.84	<i>ddd</i> 4.81	<i>ddd</i> 4.86	<i>ddd</i> 4.82
6 α -H	<i>d</i> 2.93	<i>d</i> 2.93	—	—
7 α -H	—	—	<i>dd</i> 3.26	<i>d(br)</i> 2.26
8 α -H	—	—	—	<i>s(br)</i> 3.98*
9 α -H	<i>dd</i> 3.84	<i>dd</i> 3.84	<i>dd</i> 3.99	<i>m</i> 3.48*
12-H	<i>d</i> 1.94	<i>d</i> 1.95	<i>s(br)</i> 5.01	<i>s(br)</i> 5.00
12'-H	<i>d</i> 1.94	<i>d</i> 1.95	<i>s(br)</i> 4.80	<i>s(br)</i> 4.83
13-H	<i>s(br)</i> 1.82	<i>s(br)</i> 1.83	<i>s(br)</i> 1.80	<i>s(br)</i> 1.83
14-H	<i>s</i> 0.95	<i>s</i> 0.96	<i>s</i> 1.16	<i>s</i> 0.83
15-H	<i>d</i> 0.96	<i>d</i> 0.95	<i>d</i> 0.93	<i>d</i> 0.86
2'-H	<i>dd</i> 5.83	<i>ddd</i> 5.87	<i>ddd</i> 5.86	<i>ddd</i> 5.87
3'-H	<i>dd</i> 6.14	<i>ddd</i> 6.27	<i>ddd</i> 6.26	<i>ddd</i> 6.25
4'-H	<i>ddd</i> 6.22	<i>ddd</i> 3.16† <i>ddd</i> 3.15† <i>ddd</i> 3.16†	<i>ddd</i> 2.99† <i>ddd</i> 2.98† <i>ddd</i> 2.98†	<i>ddd</i> 2.98†
5'-H	<i>m</i> 1.5	<i>ddq</i> 5.14	<i>ddq</i> 5.14	<i>ddq</i> 5.13
6'-H	<i>t</i> 1.00	<i>d</i> 1.33	<i>d</i> 1.31	<i>d</i> 1.31
OAng	<i>qq</i> 6.07 <i>dq</i> 1.98 <i>dq</i> 1.90	<i>qq</i> 6.05 <i>dq</i> 1.98 <i>dq</i> 1.88	<i>qq</i> 6.04 <i>dq</i> 1.97 <i>dq</i> 1.87	<i>qq</i> 6.04 <i>dq</i> 1.97 <i>dq</i> 1.87
OH	<i>d</i> 3.76	<i>d</i> 3.76	<i>d</i> 3.51	—

$J(Hz)$: $2\alpha,3\beta = 3\beta,4\alpha = 10$; $2\beta,3\beta = 5$; $4\alpha,15 = 6.5$; $6\beta,7\alpha = 13$; $6\alpha,7\alpha = 5$; $6,12 = 2$; $9\alpha,OH = 2.5$; $9\alpha,10\beta = 11.5$; bei 6: $2',3' = 11$; $2',4' = 0.5$; $3',4' = 7.5$; $4',5'_1 = 6.5$; $4',5'_2 = 6$; $5',6' = 7$; bei 7, 8 und 13: $2',3' = 11.5$; $2',4'_1 = 2',4'_2 = 1.5$; $3',4'_1 = 3',4'_2 = 7$; $4',4'_2 = 15$; $5',6' = 6$; OAng: 7 und 1.

* nach D_2O Zusatz *dd* 3.98 ($J = 3.2$) bzw. *dd* 3.48 ($J = 11.3$).

† in C_6D_6 , in $CDCl_3$ *m* 3.03.

specioson und entsprechend die von 6 und 7 Isosenspecioson nennen.

Eremophilene, die mit einer C_6 -Säure verestert sind, haben wir kürzlich auch aus *Senecio scaposus* isoliert [3]. Die Konstitution der neben 27 ebenfalls aus dem Wurzelextrakt isolierten Säure 28 ist nicht gesichert. Das NMR-Spektrum des Methylesters läßt zwar deutlich erkennen, wie das Dien substituiert und konfiguriert ist. Nicht zu erkennen ist jedoch naturgemäß die Stellung des Dien-Systems in der Kette. Für die angegebene Struktur spricht das Massenspektrum. Man beobachtet einerseits die Abspaltung von C_5H_{11} und andererseits auch die Abspaltung von $(CH_2)_6CO_2CH_3$. Beide Spaltungen würden einer zu erwartenden Allylspaltung entsprechen. 28 hätte das Kohlenstoffgerüst der Tuberculostearinsäure. Zur Klärung der Struktur ist eine Synthese geplant.

Die oberirdischen Teile enthalten ebenfalls 6, 7, 8, 14 und 17.

Die Wurzeln der bei St. Michael's-On-Sea in Natal gesammelten Wurzeln von *Senecio rhyncholaenus* DC. enthalten 5 und die Eremophilene 9–12. Nur 10 ist bisher nicht bekannt gewesen. Die Konstitution folgt aus den typischen Unterschieden im NMR-Spektrum gegenüber dem von 9. Bedingt durch den Deshielding-Effekt der Ketogruppe liegt das olefinische Proton des Esterestes an C-9 jeweils bei tieferen Feldern (s. Tabelle 4). Die oberirdischen Teile ergeben 2, 4, 9, 10, 26 und 27 sowie zwei Sesquiterpene, die offenbar neu sind. Die spektroskopischen Daten sprechen für die Konstitutionen 24 und 25.

Für 24 sprechen vor allem die beobachteten Verschiebungen im NMR-Spektrum nach Zusatz von

Tabelle 4. ^1H -NMR-Signale für **10**, **24** und **25**

	10 (CDCl_3)	24 (CDCl_3)	Δ^*	25 (C_6D_6)	Δ^+
1 α -H		<i>ddd</i> 1.85	2.51		
1 β -H		<i>d(br)</i> 1.06	1.28		
2 α -H		<i>m</i> 1.75	0.70		
2 β -H		<i>m</i> 1.64	1.09		
3 α -H	—	<i>dddd</i> 2.63	2.40	<i>ddd</i> 1.89	0.20
3 β -H	<i>ddd</i> 4.85	<i>dddd</i> 2.13	0.70	<i>d(br)</i> 2.22	0.14
5 α -H	—			<i>d(br)</i> 2.15	0.38
6 α -H		<i>m</i> 1.55	3.22	—	—
6 β -H			1.83	<i>dd</i> 5.46	1.31
7 α -H	<i>dd</i> 3.27	<i>m</i> 1.55	3.06	<i>m</i> 1.50	0.43
8-H	—	<i>m</i> 1.3	1.15		
9 α -H	<i>d</i> 5.17	<i>m</i> 1.73	2.40		
9 β -H	—	<i>m</i> 1.25	1.20		
11-H	—	<i>m</i> 1.51	0.37	<i>dqq</i> 1.96	0.71
12-H	<i>dq</i> 4.96 <i>s(br)</i> 4.77	<i>d</i> 0.92	0.01	<i>d</i> 1.09	0.28
13-H		<i>s(br)</i> 1.72	<i>d</i> 0.91	0.0	<i>d</i> 0.91
14-H	<i>s</i> 1.22	<i>s</i> 0.86	1.21	<i>s</i> 0.76	0.17
15-H	<i>d</i> 0.94	<i>dd</i> 4.81	0.37	<i>s(br)</i> 5.02	0.75
15'-H		<i>dd</i> 4.69	1.03	<i>ddd</i> 4.88	0.16
OCOR	<i>qq</i> 6.95 <i>d(br)</i> 1.80 <i>s(br)</i> 1.85	—	—	<i>qq</i> 6.95 <i>dq</i> 1.36 <i>dq</i> 1.83	0.32 0.07 0.28

J(Hz): **10**: 2 α ,3 β = 3 β ,4 α = 10; 2 β ,3 β = 5; 4 α ,15 = 7; 6 α ,7 α = 5; 6 β ,7 α = 13; 9 α ,10 β = 12; 7,12 = 12,12' = 1.5; **24**: 1 α ,1 β = 1 α ,2 β = 13; 1 α ,2 α = 5; 2 α ,3 α = 5; 2 β ,3 α = 3 α ,3 β = 13; 3 α ,15 = 3 α ,15' = 1.5; 2 α ,3 β = 4; 2 β ,3 β = 2; 11,12 = 11,13 = 7; **25**: 3 α ,3 β = 13; 3 β ,15' = 1; 5 α ,6 β = 10; 5 α ,15' = 1; 6 β ,7 α = 10; 7 α ,11 = 2; 11,12 = 11,13 = 7; OTigl 3',4' = 7; 3',5' = 4',5' = 1.5. * Δ -Werte nach Zusatz von ca 0.3 Äquivalenten Eu(fod)₃; † ca 0.1 Äquivalente Eu(fod)₃.

Eu(fod)₃ (s. Tabelle 4). Durch Doppelresonanz-Experimente lassen sich die Zuordnungen der Signale sicherstellen. Die starke Verschiebung der Signale für 1 α -, 7 α - und 9 α -H und die geringe Verschiebung für 12- und 13-H erfordern eine α -ständige OH-Gruppe.

Die Struktur und Konfiguration von **25** ist ebenfalls durch das NMR-Spektrum und die beobachteten Eu(fod)₃-Verschiebungen gegeben. Die Kopplungen für $J_{5,6}$ und $J_{6,7}$ erfordern die angegebene Konfiguration an C-5-C-7. Auch die *trans*-Ringverknüpfung folgt aus den relativen Verschiebungen.

Die Wurzeln von *S. polyodon* enthalten neben **21** und dem bekannten Petasin (**22**) [5] das entsprechende Epoxyangelicat **23**, dessen Konstitution eindeutig aus den NMR-Daten zu entnehmen ist. (Epoxyangelicat: *q* 3.06 (1H, *J* = 5), *d* 1.33 (3 H, *J* = 5), *s* 1.59 [3H]; 3 β -H *ddd* 4.91 (1 H, *J* = 11, 11, 5); die übrigen Signale identisch mit denen von **22**).

Überblickt man die isolierten Inhaltsstoffe, so fällt bei *S. speciosus* vor allem das Vorkommen der Eremophilane mit den ungewöhnlichen Esterresten auf. Bernerkenswert ist, daß aus einer *Eremophila*-Art (Myoporaceae), die ebenfalls Eremophilene enthält, eine Säure isoliert wurde, die zwei C-Atome mehr besitzt, als die die den Estern **14**, **16**, **17**, **19** und **20** zugrunde liegt [6]. Auffällig ist weiterhin das gemeinsame Vorkommen von Eremophilanen und Eudesmanen bei *S. rhyncho-laenus*. Obwohl bereits jetzt sehr viele Ergebnisse über

Inhaltsstoffe von *Senecio*-Arten vorliegen, müssen zweifellos noch sehr viel mehr Arten untersucht werden, ehe eine abschließende Beurteilung der chemotaxonomischen Situation in dieser großen Gattung möglich ist.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; ^1H -NMR: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711; 70 eV, Direkteinlaß; die angegebenen Werte bei den Hochauflösungen stimmen mit den berechneten überein; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 ; CD-Messungen: Dichrographe Mark III, R.J. Die lufttrockenen zerkleinerten Pflanzenteile, die im Februar 1977 in Natal gesammelt wurden, extrahierte man mit Et_2O -Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst durch SC (Si gel, Akt. St. II) und anschließend weiter durch mehrfache DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether-Petrol-Gemische. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Substanzen. Die Mengenangaben der isolierten Substanzen sind z.T. bei schwer trennbaren Gemischen aus den Intensitäten der NMR-Spektren abgeschätzt, die jedoch evtl. etwas höher liegen, da bei langwierigen Trennungen Verluste aufgetreten sein dürfen.

Senecio speciosus Willd. (Herbar Nr. 77/176). 210 g Wurzeln ergaben 9 mg **1**, 7 mg **3**, mit Et_2O -Petrol CH_2Cl_2 1:25:25, 5×; 9 mg **6**, 30 mg **7** und 18 mg **8**, mit Et_2O -Petrol CH_2Cl_2 1:10:10, 5× 2 mg **13**, 100 mg **14** und **17** (1:2), 4 mg **16**, 2 mg **19**, 1 mg **20** und 40 mg **27**, **14** und **17** wurden durch Erwärmen mit Ac_2O (1 hr 70°) in die Acetate **15** und **18** übergeführt und durch DC getrennt (Et_2O -Petrol- CH_2Cl_2 1:10:10, 5×). **28** wurde mit CH_2N_2 verestert und durch DC gereinigt (Et_2O Petrol 1:10). 120 g oberirdische Teile lieferten 1 mg **6**, 3 mg **7**, 1 mg **8**, 20 mg **14** und 30 mg **17**.

4'-Angeloxyloxy-isosenspecioson(6). Farbloses Öl, IR: OH 3470; $\text{C}=\text{CO}_2\text{R}$ 1720, 1652; $\text{C}=\text{CO}$ 1690, 1618 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 446,267 ($\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_6$) (10%); $-\text{C}_4\text{H}_8\text{CO}_2\text{H}$ 346 (5); $-\text{RCO}_2\text{H}$ 234 (59); 234 $-\text{H}_2\text{O}$ 216 (17); EiCH(OAng) $\text{CH}=\text{CHCO}^+$ 195 (47); 195 $-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})=\text{C}(\text{Me})=\text{C}=\text{O}$ 113 (30); $\text{C}_4\text{H}_8\text{CO}^+$ 83 (100).

5'-Angeloxyloxy-isosenspecioson(7). Farbloses Öl, IR: OH 3480, $\text{C}=\text{CO}_2\text{R}$ 1720, 1652; $\text{C}=\text{CO}$ 1690 cm^{-1} ; MS: M^+ *m/e* 446,267 ($\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_6$) (7%); $-\text{C}_4\text{H}_8\text{CO}_2\text{H}$ 346 (3); $-\text{RCO}_2\text{H}$ 234 (49); $\text{A} 191$ (2); 191 $-\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{Me})=\text{C}=\text{O}$ 113 (26); $\text{C}_4\text{H}_8\text{CO}^+$ 83 (100). CD-Maxima(Et_2O): $\Delta\epsilon_{312}$ = 0.6; $\Delta\epsilon_{248}$ = -5.1.

5'-Angeloxyloxy-sensspecioson(8). Farbloses Öl, IR: OH 3495; $\text{CO}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715, 1650 cm^{-1} ; MS: M^+ *m/e* 446,267 ($\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_6$) (2%); $-\text{C}_4\text{H}_8\text{CO}_2\text{H}$ 346 (2); $-\text{RCO}_2\text{H}$ 234 (17); 234 $-\text{H}_2\text{O}$ 216 (7); MeCH(OAng) $\text{CH}=\text{CHCO}^+$ 195 (A) (2); 195 $-\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})=\text{C}=\text{O}$ 113 (58); $\text{C}_4\text{H}_8\text{CO}^+$ 83 (100).

5'-Angeloxy-8 α ,O-dihydrosensspecioson(13). Farbloses Öl, IR: OH 3585; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1718, 1650; $\text{C}=\text{C} 1615$, 980 cm^{-1} ; MS: M^+ *m/e* 448,283 ($\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_6$) (2%); $-\text{C}_4\text{H}_8\text{CO}_2\text{H}$ 348 (1); $-\text{RCO}_2\text{H}$ 236 (20); 236 $-\text{H}_2\text{O}$ 218 (17); 218 $-\text{OH}$ 201 (14); $\text{A} 195$ (2); 195 $-\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{Me})=\text{C}=\text{O}$ 113 (69); $\text{C}_4\text{H}_8\text{CO}^+$ 83 (100).

9 β ,13-Diacetoxy-8-oxo-isosenspeciosoltrienester(15). Farbloses Öl, IR: OAc 1745, 1230; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1705, 1640, 1610, 980 cm^{-1} . UV(Et_2O): λ_{max} 303 nm. MS: M^+ *m/e* 542 (5%); $-\text{AcOH}$ 482,303 ($\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_5$) (54); $-\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{CO}_2\text{H}$ 334 (2); 334 $-\text{Keten}$ 292 (3); 334 $-\text{OAc}$ 275 (30); 292 $-\text{AcOH}$ 232 (18); $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{CO}^+$ 191 (16); 191 $-\text{CO}$ 163 (17); H_3CCO^+ 43 (100).

8 β -Hydroxy-9-oxo-sensspeciosoltrienester(16). Farbloses Öl, IR: OH 3495; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1710, 1612, 980 cm^{-1} . UV(Et_2O): λ_{max} 303 nm. MS: M^+ *m/e* 442,308 ($\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_4$) (38%); $-\text{H}_2\text{O}$ 424 (5); $-\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{CO}_2$ 235 (82); 424 $-\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{CO}_2$ 217 (36); $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{CO}^+$ 191 (49); 191 $-\text{CO}$ 163 (100).

8 β ,13-Diacetoxy-9-oxo-sensspeciosoltrienester(18). Farbloses Öl, IR: OAc 1750, 1230; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715, 1620, 980; CO 1730 cm^{-1} . UV(Et_2O): λ_{max} 303 nm. MS: M^+ *m/e* 542,324

(C₃₂H₄₆O₇) (9 %); —C₁₂H₁₉CO₂H 334 (7); 334 —AcO⁺ 275 (46); 334 —AcOH 274 (36); 274 —AcO⁺ 215 (38); C₁₂H₁₉CO⁺ 191 (15); 191 —CO 163 (17); H₃C CO⁺ 43 (100). CD-Maxima (Et₂O): Δε_{3,08} = +2.5; Δε_{2,70} = -0.26; Δε_{2,44} = +0.5; Δε_{2,32} = +0.6 —

3β-[5'-Methylododeca-2t,4E,6t-trienoyloxy]-10α-H-furano-*eremophil-9-on*(19). Farbloses Öl, IR: C=C CO₂ 1712, 1615, 980; α-Furanekton 1688 cm⁻¹. UV(Et₂O) λ_{max} 303 nm. MS: M⁺ m/e 438.277 (C₂₈H₃₈O₄) (11 %); —C₁₂H₁₉CO₂H 230 (7); C₁₂H₁₉CO⁺ 191 (23), C₅H₉⁺ 69 (100).

3β-[5'-Methylododeca-2t,4E,6t-trienoyloxy]-9α-hydroxy-10α-H-furanoeremophilan(20). Farbloses Öl, IR: OH 3622; C=C CO₂R 1710, 1610, 980 cm⁻¹. UV(Et₂O): λ_{max} 303 nm. MS: M⁺ m/e 440.293 (C₂₈H₄₀O₄) (7 %); —H₂O 422 (10); 422 —C₁₂H₁₉CO⁺ 215 (42); 422 —C₁₂H₁₉CO₂H 214 (60); 215 —CO 187 (100) C₁₂H₁₉CO⁺ 191 (6).

C₁₉H₃₄O₂(28?). Farbloses Öl, IR: CO₂H 3500-2600, 1710 cm⁻¹. Nach Umsetzung mit CH₂N₂ in Et₂O erhielt man den Methylester, farbloses Öl, IR: CO₂R 1740; C=C 1640, 1620, 968 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 308.272 (C₂₀H₃₆O₂) (41 %); —C₅H₁₁ 237 (17); —(CH₂)₆CO₂CH₃ 165 (10); H₃C CO₂CH₃[±] 74 (100) (McLafferty); 25 eV; M⁺ 308 (100); —C₅H₁₁ 237 (2); —(CH₂)₆CO₂CH₃ 165 (2); H₃C CO₂CH₃[±] 74 (2).

Versetzung von 14 und 17. 20 mg eines Gemisches von 14 und 17 (1:2) in 2 ml MeOH erwärmte man mit 0.5 g KOH in 1 ml H₂O 30 min zum Sieden. Nach Zugabe von H₂O wurden die Neutralteile mit Et₂O abgetrennt und die sauren Anteile mit CH₂N₂ verestert. Nach DC (Et₂O-Petrol 1:10) erhielt man 3 mg 5-Methyl dodeca-2t,4E,6t-triensiäuremethylester, farbloses Öl, IR: C=C CO₂R 1718, 1613, 980 cm⁻¹. UV(Et₂O) λ_{max} 303 nm.

Senecio rhyncholaenus DC (Herbar Nr. 77/95). 52 g Wurzeln ergaben 50 mg 5, 1.2 g 9, 0.3 g 10 (Et₂O-Petrol 1:3, 3 ×), 50 mg 11 und 50 mg 12, während 78 g oberirdische Teile 100 mg 2, 40 mg 4, 40 mg 25 (Et₂O-Petrol 1:10), 17 mg 24 (Et₂O-Petrol 1:10), 10 mg 26 (Et₂O-Petrol 1:10), 22 mg 9, 8 mg 10 und 200 mg 27 lieferten.

3α-Senecioyloxy-9β-tiglinoyloxy-10β-H-eremophil-11-en-8-on (10). Farbloses, nicht frei von 9 erhaltenes Öl, IR: CO, C=C CO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 416.256 (C₂₃H₃₆O₅) (2 %); —C₄H₇CO₂H 316 (11); 316 —C₄H₇CO₂H 216 (6); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

5β-Hydroxy-4,15-dehydroeudesman(24). Farbloses Öl, IR: OH 3600; C=CH₂ 1640, 900 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 222.197

(C₁₅H₂₆O) (27 %); —Me 207 (16); —H₂O 204 (11); 204 —C₃H₇ 161 (63); C₆H₉⁺ 81 (100).

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{589}{+69.0} \quad \frac{578}{+72.0} \quad \frac{546}{+81.9} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+140.7^\circ} \quad (c = 1.5).$$

6α-Tiglinoyloxy-4,15-dehydroeudesman(25). Farblose Kristalle aus MeOH, Schmp. 93°. IR: C=C CO₂R 1705, 1660; C=CH₂ 910 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 304.240 (C₂₀H₃₂O₂) (1 %); —C₄H₇CO₂H 204 (45); 204 —Me 189 (26); 204 —C₃H₇ 161 (100); C₄H₇CO⁺ 83 (50); 83 —CO 55 (46).

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{589}{-26.7} \quad \frac{578}{-29.2} \quad \frac{546}{-33.3} \quad \frac{436}{-65.4} \quad \frac{365 \text{ nm}}{-120.4^\circ} \quad (c = 0.24).$$

Senecio polyodon DC. (Herbar Nr. 77/169). 43 g Wurzeln ergaben 4 mg 3, 5 mg 22, 2 mg 21 und 2 mg 23 (Et₂O-Petrol 1:1), während 48 g oberirdische Teile keine definierten Verbindungen ergaben.

2,3'-Epoxy-2,3'-dihydropetasin(23). Farbloses Öl, IR: CO₂R 1755; C=C CO C=C 1670, 1620 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 332.199 (C₂₀H₂₈O₄) (92 %); —C₄H₇OCO₂H 216 (49); 216 —Me 201 (62); 216 —C₄H₇ 161 (100).

Anerkennung — Frau Dr O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal, danken wir für die Hilfe bei der Beschaffung und Identifizierung des Pflanzenmaterials, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchung.

LITERATUR

- Bohlmann, F., Knoll, K. H., Zdero, C., Mahanta, P. K., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., Le Van, N., Abraham, W. R. und Natu, A. A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 965 (dort weitere Literatur).
- Bohlmann, F., Zdero, C. und Suwita, A. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 1038; Bohlmann, F. und Zdero, C. (1973) *Chem. Ber.* **106**, 1328.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1337.
- Hikino, H., Hikino, Y., Takeshita, Y., Shirata, K. und Takemoto, T. (1963) *Chem. Pharm. Bull.* **547**.
- Herbst, D. und Djerassi, C. (1960) *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4337.
- Jefferies, P. R. und Knox, J. R. (1961) *Aust. J. Chem.* **14**, 628.