

WEITERE FURANOEREMOPHILANE AUS *OTHONNA*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN und KARL-HEINZ KNOLL

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

(Eingegangen am 23 Juli 1977)

Key Word Index—*Othonna* species; Senecioneae; Compositae; new furanoeremophilanes.

Abstract—The investigation of further *Othonna* species affords 23 new furanoeremophilanes and a new benzofuran-derivative. All these compounds are closely related to those isolated before from other *Othonna* species. Highly oxidized furanoeremophilanes seem to be typical of this genus.

Die bisherigen Untersuchungen von Vertretern der südafrikanischen Gattung *Othonna* haben gezeigt, daß hier Furanoeremophilane sehr verbreitet sind [1, 2]. Die Einbeziehung weiterer Arten sollte zeigen, ob diese als charakteristisch gelten können. Während *O. capensis* keine derartigen Verbindungen enthält, haben wir aus sechs weiteren Arten, neben bereits bekannten, zahlreiche neue Furanoeremophilane isoliert. Die Verbindungen und einige Umwandlungsprodukte sind im Schema 1 zusammengestellt.

Die Konstitutionsermittlung der Diester 5, 6, 8 und 9 gelingt durch partielle Verseifung zu 10–12. Entsprechend wird 13 durch innermolekulare Alkoholyse unter Bildung des Etherringes unter gleichzeitiger Isomerisierung an C-10 in 34 übergeführt. Für die Diester 16–22 versagt jedoch diese Methode, da sofort Übergang in das Lacton 35 erfolgt. Hier sind aber gewisse Gesetzmäßigkeiten sowohl bei den ¹H-NMR—als auch bei den Massenspektren hilfreich. Unabhängig von der Natur des Esterrestes erfolgt offenbar im Massenspektrometer zunächst bevorzugt die Abspaltung des Esterrestes an C-6. Die Signallage für das 6-H in den NMR-Spektren

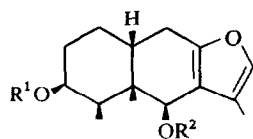
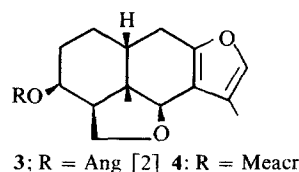
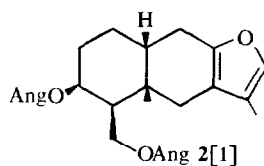
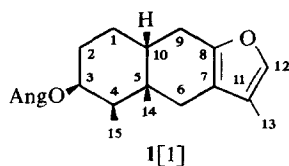
gibt eine zusätzliche Bestätigung. Je nach Art des Esterrestes beobachtet man eine geringfügige, aber charakteristisch unterschiedliche, chemische Verschiebung. Das gilt z. B. auch für das olefinische Proton der Angelicasäureester. Bei 6-Angeloyloxy-Verbindungen liegt das *qq* bei $\delta = 6.14$, da das Proton in den Deshielding-Bereich des Furanringes gelangt. Bei 3-Angeloyloxy-furanoeremophilanen liegt dieses Signal bei 6.03. Bei den Diestern 23–33 kann die Konstitutionsermittlung durch alkalische Methanolyse erfolgen. Man erhält so die Methoxyverbindungen 36–39, daneben jedoch auch das Verseifungsprodukt 40. Wiederum ist auch eine Epimerisierung an C-10 zu beobachten. Im übrigen lassen sich die Ergebnisse früherer Untersuchungen zur Klärung von Konfigurationsproblemen heranziehen. Da praktisch nur *cis*-Dekaline vorliegen, ist die Frage nach der Konformation ebenfalls für die Interpretation der Spektren bedeutungsvoll. Bis auf 5–9 und 16–22 liegen offenbar alle Verbindungen in der Steroid-Konformation vor, wie aus den Kopplungen für 3-H zu entnehmen ist (vgl. 1). In Tabelle 1 sind die charakteristischen Signale zusammengestellt. Auf eine vollständige Wiedergabe der

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten einiger ausgewählter Furanoeremophilane, δ -Werte, TMS als innerer Standard, CDCl₃, 270 MHz

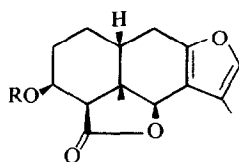
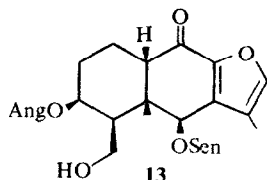
	3-H	4-H	6-H	9-H	9'-H	10-H	14-H	15-H
4	ddd 5.33	m 2.18	s(br) 4.61		d 2.59 (<i>J</i> = 8)	m 2.18	s 1.41	dd 3.94 dd 3.70
5	ddd 5.36		s(br) 6.35	dd 2.84	d(br) 2.34		s 1.03	d 0.99
13	ddd 5.24		s 6.58	—	—	dd 2.81	s 1.29	dd 3.72 dd 3.37 (C ₆ D ₆ 75°)
34	ddd 5.10	m 1.3	s 4.56	—	—	m 2.17	s 1.10	dd 3.62 dd 3.17 (C ₆ D ₆)
14	ddd 5.55	d 2.51	s(br) 5.09	dd 2.73	dd 2.61	m 2.37	s 1.53	—
17	ddd 5.50	d 2.99	s(br) 6.33	dd 2.92	d(br) 2.30	m 2.25	s 0.99	—
23	m 5.23		s(br) 6.59	—	—	m 2.65	s(br) 0.82	s(br) 0.82
36	ddd 5.19	dq 2.56	s 4.04	—	—	dd 2.94	s 0.87	d 0.98
40	ddd 3.98	dq 2.32	s 4.03	—	—	dd 2.88	s 0.90	d 1.08

J(Hz): 4, 15 = 7; 9, 9' = 17; 4, 13, 14, 34, 36, 40: 2, 3 = 2', 3 = 3, 4 = 3; 5, 17: 2, 3 = 10; 2', 3 = 3, 4 = 5; 4: 4, 15 = 8; 4, 15' = 12; 15, 15' = 8; 13: 1, 10 = 1', 10 = 4; 4, 15 = 6; 15, 15' = 11; 14: 9, 10 = 8; 9', 10 = 10; 34: 4, 15 = 9; 4, 15' = 2; 15, 15' = 12; 40: 1, 10 = 12, 1', 10 = 3. 16–22: 6 α -H OAng s(br) 6.41; OSen s(br) 6.34; OMesen s(br) 6.34; OiBu, OiVal, OMeval s(br) 6.31.

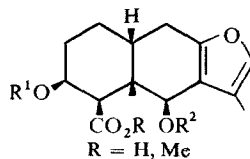
* 119. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate'; 118. Mitt. Bohlmann, F. und Knoll, K.-H. (1977) *Phytochemistry* 17, 319.



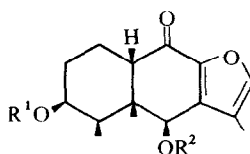
	5	6	7[3]	8	9	10	11	12
R ¹	Meacr	Meacr	Ang	Ang	iVal	H	H	H
R ²	Ac	iVal	Ang	iVal	Meacr	Ac	iVal	Meacr



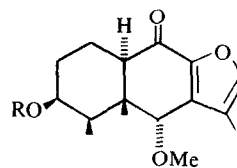
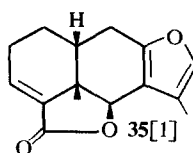
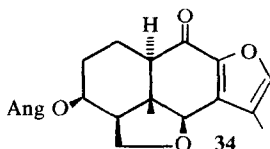
14: R = Ang 15: R = Meacr



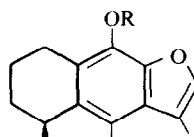
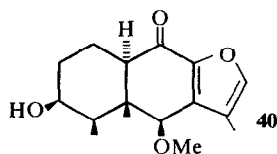
	16[1]	17	18[2]	19	20	21	22
R ¹	Ang	Ang	Ang	Ang	Ang	Ang	Ang
R ²	Ang	Sen	Mesen	iVal	MeVal	iBu	Mebu



	23	24	25	26[2]	27	28	29	30	31	32	33
R ¹	Sen	Ang	Meacr	Meacr	Tigl	Tigl	Sen	Sen	Ang	Meacr	Tigl
R ²	Ang	Sen	iBu	Meacr	Meacr	iBu	iBu	Meacr	Meacr	iVal	Ang



36: R = Sen
37: R = Ang
38: R = Meacr
39: R = Tigl



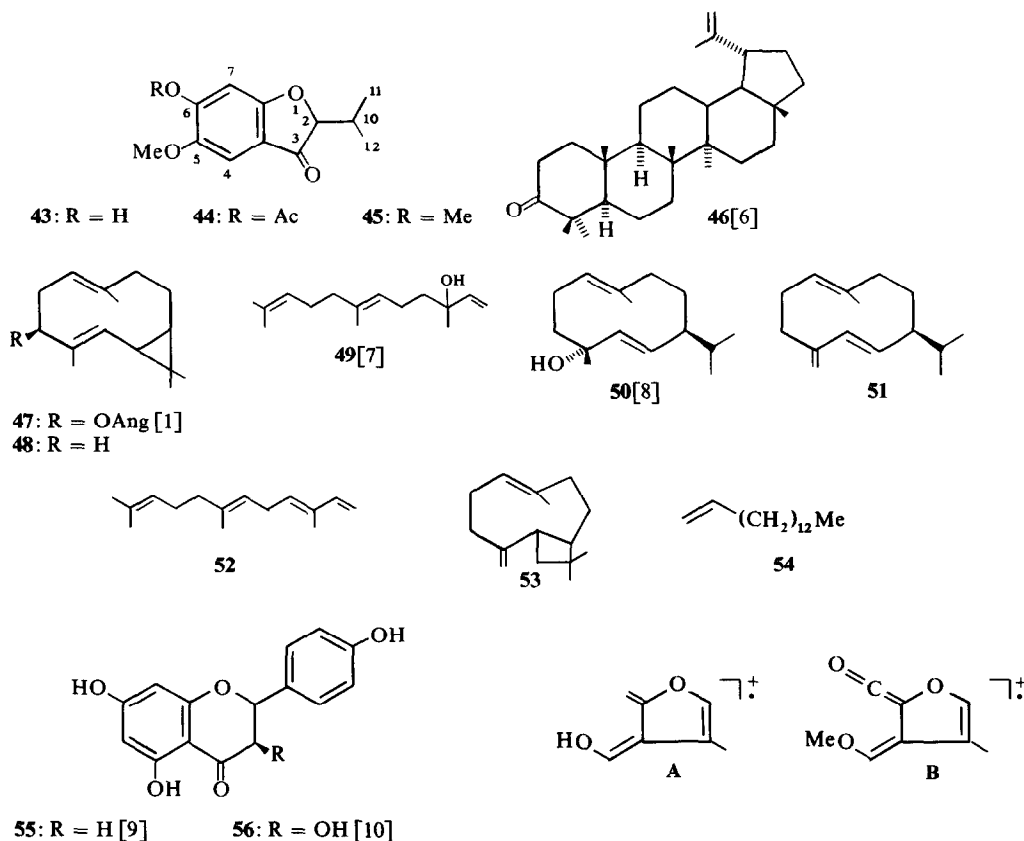
41: R = H[4]
42: R = Me[5]

Ac = Acet; Ang = Angeloyl, Meacr = 2-Methylacryloyl; iVal = Isovaleryl; Tigl = Tiglinoyl. Mesen = 3-Methylpent-2c-enoyl; Sen = Seneciyl; Meval = 3-Methylvaleryl; iBu = Isobutyryl; Mebu = 2-Methylbutyryl.

Signale aller Verbindungen wurde verzichtet, da die meisten Werte denen früher beschriebenen Derivaten entsprechen.

Neben Furaneremophilanen werden nur wenige andere Naturstoffe isoliert. Im Schema 2 sind diese sowie einige Umwandlungsprodukte zusammengestellt. Die relative Stellung bei 43 ergibt sich aus den veränderten chemischen Verschiebungen beim Acetat 44 (s. Tabelle 2).

Überblickt man die jetzt vorliegenden Ergebnisse über die Inhaltsstoffe der Gattung *Othonna*, so fällt auf, daß fast alle Vertreter in hoher Konzentration relativ stark oxydierte Furaneremophilane enthalten. Derartige Verbindungen kommen zwar auch in der Nachbargattung wie *Senecio* und *Euryops* vor, jedoch sind besonders die Hauptinhaltsstoffe vom Typ 16–23 nur aus *Othonna*-Arten isoliert worden, sodaß doch eine gewisse systematische Abgrenzung erkennbar ist.


 Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 43–45, δ -Werte, CDCl_3 , TMS als innerer Standard, 270 MHz

	43	44	45
2-H	<i>d</i> 4.41	<i>d</i> 4.43	<i>d</i> 4.42
4-H	<i>s</i> 7.02	<i>s</i> 7.01	<i>s</i> 7.01
7-H	<i>s</i> 6.65	<i>s</i> 6.88	<i>s</i> 6.60
10-H	<i>dqq</i> 2.35	<i>dqq</i> 2.35	<i>dqq</i> 2.35
11-H	<i>d</i> 0.84	<i>d</i> 0.87	<i>d</i> 0.84
12-H	<i>d</i> 1.15	<i>d</i> 1.15	<i>d</i> 1.15
OMe	<i>s</i> 3.90	<i>s</i> 3.82	<i>s</i> 3.96
OAc	—	—	<i>s</i> 3.86

$J(\text{Hz})$: 2, 10 = 3; 10, 11 = 10, 12 = 7.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270, δ -Werte, TMS als innerer Standard, CDCl_3 ; Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die lufttrockenen Pflanzenteile extrahierte man mit Et_2O -Petrol (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst durch SC (Si gel, Akt.-St. II) und weiter durch DC (Si gel, GF 254), wobei die Säurefraktionen vorher mit Diazomethan verestert wurden. In der Regel wurde erst nach mehrfacher DC eine Trennung erzielt, jedoch waren einige Diester-gemische auch so nicht trennen. Als Laufmittel dienten Et_2O -Petrol-Gemische. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

3 β -(2-Methylacryloyloxy)-6 β ,15-epoxy-10 β -H-furanoeremophilan (4). Farbloses Öl. IR: $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715, 1640 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 316.167 (100%) (ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 316.167); $-\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 230 (22); $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$ 69 (53).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+16.2} \quad \frac{578}{+17.2} \quad \frac{546}{+20.3} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+42.5} \quad (c = 1.0)$$

6 β -Acetoxy-3 β -(2-methylacryloyloxy)-10 β -H-furanoeremophilan (5). Farbloses Öl. IR: OAc 1735; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715, 1640 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 360.194 (3%) (ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5$ 360.194); $-\text{AcOH}$ 300 (12); $300-\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 214 (8); A 124 (100); $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$ 69 (45).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-25.2} \quad \frac{578}{-26.5} \quad \frac{546}{-30.8} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-55.4} \quad (c = 2.0)$$

3 β -(2-Methylacryloyloxy)-6 β -isovaleryloxy-bzw. 3 β -angeloyloxy-6 β -isovaleryloxy bzw. 3 β -isovaleryloxy-6 β -(2-methylacryloyloxy)-10 β -H-furanoeremophilan (6, 8 und 9). Farbloses, nicht trennbares Öl. IR: CO_2R 1740, 1720 cm^{-1} . 8: MS: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5$ 416.256, gef. 416.256. 6 und 9: MS: ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_5$ 402.240, gef. 402.240. 20 mg 6, 8 und 9 in 1 ml MeOH versetzte man bei 0° mit 0.5 ml 2N KOH. Die Reaktion verfolgte man durch DC. Man erhielt 6 mg 11 und 12, farbloses Öl. IR: OH 3620; CO_2R 1730; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1712, 1640 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 334 und 318; $\text{M}^+ - \text{RCO}_2\text{H}$ 232 (41), A 124 (100). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt deutlich, daß 6 β -ständig ein Isovaleryloxy-bzw. Methylacryloyloxy-Rest steht.

3 β -Agneloyl-15-hydroxy-6 β -seneciolyloxy-10 β -H-furanoeremophil-9-on (13). Farbloses Öl. IR: OH 3500; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1711; $\text{C}=\text{O}$ 1672 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 444.215 (4%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_5$ 444.215); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 344 (9); $344 - \text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 244 (24); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

Table 3. Zusammenstellung der Inhaltsstoffe der untersuchten Arten

Art (in Klammern Herbar Nr.)	Menge	Wurzeln	Menge	Oberirdische Teile
<i>O. arborescens</i> L. (Nr. 77/294)*	50 g	90 mg 54 , 60 mg 1 , 180 mg 47 , 900 mg 17 und 18 (Et ₂ O–Petrol, 1:1) 10 mg 43 (Et ₂ O– Petrol, 1:1).	100 g	170 mg 54 , 450 mg 47 , 120 mg 1 , 1.8 g 17 und 18 .
<i>O. natalensis</i> Sch. Bip. (Nr. 77/244)	110 g	30 mg 54 , 450 mg 20–22 (Et ₂ O–Petrol, 1:1)	80 mg	6 mg 46
<i>O. sp. novae</i> (Nr. 77/140)†	90 g	70 mg 53 , 550 mg 2 , 600 mg 16–20 (Et ₂ O– Petrol, 1:1) 13 mg 43	35 g	3 mg 53 , 3 mg 51 , 20 mg 2
<i>O. triplinervia</i> DC. (Nr. 77/291)	60 g	150 mg 51 , 30 mg 1 , 70 mg 3 , 600 mg 16 , 17 , 19 und 20 (Et ₂ O–Petrol, 1:1)	330 g	570 mg 51 , 1 mg 41 , 1 mg 42 , 4 mg 3 , 500 mg 16 und 17 , 1 g 23 und 24 , 80 mg 13 (Et ₂ O–Petrol, 1:1)
<i>O. euphorboides</i>	—	—	230 g	10 mg 51 , 15 mg 52 , 25 mg 50 , 40 mg 49 , 2.2 g 25–30 (Et ₂ O– Petrol, 1:1), 200 mg 55 , 200 mg 56
<i>O. lobata</i> Schltr.	100 g	150 mg 51 , 150 mg 48 , 300 mg 3 , 300 mg 4 , 900 mg 5–9 (Et ₂ O–Petrol, 1:3), 300 mg 26 , 27 , 31 und 32 (Et ₂ O–Petrol, 1:1), 400 mg 6 mg 14 und 15 (Et ₂ O–Petrol, 1:1)	640 g	800 mg 51 , 200 mg 48 , 2.2 g 5 , 500 mg 6–9 , 3 g 26 , 27 und 31–33 (Et ₂ O–Petrol, 1:1)
<i>O. capensis</i> (L.) Bailey (Nr. 76/7)	10 g	—	300 g	—

* vgl. (1); die erneute Untersuchung hat gegenüber der ersten von einem anderen Standort gewisse Unterschiede ergeben.

† Nach B. Nordenstam sollte diese Art *O. burtii* benannt werden.

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-128.6} \quad \frac{578}{-134.4} \quad \frac{546}{-157.3} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-312.8} \quad (c = 1.0)$$

10 mg **13** rührte man in 1 ml MeOH und 0.5 ml 2N KOH 1 hr bei 20°. Nach DC (Et₂O–Petrol, 1:3) erhielt man 5 mg **37**, farbloses Öl. IR: C=CCO₂R 1710; >C=O 1680 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 344 (18); —C₄H₇CO₂H 244 (28); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-14.0} \quad \frac{578}{-14.0} \quad \frac{546}{-18.8} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-88.4^{\circ}} \quad (c = 0.25)$$

3β-Angeloyloxy- bzw. (2-Methylacryloyloxy)-6β-hydroxy-10β-H-furanoeremophilan-15-säurelacton (**14** und **15**). Farbloses Öl. IR: Lacton 1790; C=CCO₂R 1715, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 344 (39) und 330 (12); —C₄H₆CO 262.121 (68) (ber. für C₁₅H₁₈O₄ 262.121); —C₄H₇CO₂H 244.110 (75) (ber. für C₁₅H₁₆O₃ 244.119). C₄H₇CO⁺ 83 (100); C₃H₅CO⁺ 69 (72).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{+37.5} \quad \frac{578}{+39.0} \quad \frac{546}{+44.0} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+65.5^{\circ}} \quad (c = 0.2)$$

3β-Angeloyloxy-6β- (2-Methylacryloyloxy)- bzw. 3β-seneciolyloxy-6β-(2-methylacryloyloxy)-10β-H-furanoeremophilan-15-säuremethylester (**17**). Farbloses Öl. IR: C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 458.230 (8%) (ber. für C₂₆H₃₄O₇ 458.230); —C₄H₇CO₂H 358 (16); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-36.4} \quad \frac{578}{-38.0} \quad \frac{546}{-44.4} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-82.8^{\circ}} \quad (c = 0.5)$$

3β-Angeloyloxy-6β-isovaleryloxy-10β-H-furanoeremophilan-15-säuremethylester (**19**). Farbloses Öl. IR: CO₂R 1735; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 460.247 (3%) (ber. für C₂₆H₃₆O₇ 460.246); —C₄H₉CO₂H 358 (10); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

3β-Angeloyloxy-6β-(3-methylvaleryloxy)-10β-H-furanoeremophilan-15-säuremethylester (**20**). Farbloses Öl. IR: CO₂R 1735; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 474.262 (1%) (ber. für C₂₇H₃₈O₇ 474.262); —C₅H₁₁CO₂H 358 (9); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

3β-Angeloyloxy-6β-isobutyryloxy-10β-H-furanoeremophilan-15-säuremethylester (**21**). Farbloses Öl. IR: C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 446.230 (1%) (ber.

für C₂₅H₃₄O₇ 446.230; —C₃H₇CO₂H 358 (12); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

3β-Angeloyloxy-6β-(2-methylbutyryloxy)-10β-H-furanoeremophilan-15-säuremethylester (**22**). Farbloses Öl. IR: CO₂R 1735; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 460.246 (3%) (ber. für C₂₆H₃₆O₇ 460.246); —C₄H₉CO₂H 358 (11); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

6β-Angeloyloxy-3β-seneciolyloxy- bzw. 3β-Angeloyloxy-6β-seneciolyloxy- bzw. 6β-Angeloyloxy-3β-tiglinoyloxy-10β-H-furanoeremophil-9-on (**23**, **24** und **33**). Nicht getrenntes, farbloses

Öl. IR: C=CCO₂R 1720, 1650; >C=O 1680 cm⁻¹. MS: M⁺

m/e 428.220 (22%) (ber. für C₂₅H₃₂O₆ 428.220); —C₄H₇CO₂H 328 (7); 328 —C₄H₇CO₂H 228 (3); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

6β-Isobutyryloxy-3β-(2-methylacryloyloxy)-10β-H-furanoeremophil-9-on (**25**). Farbloses Öl. IR: CO₂R 1735; C=CCO₂R

1720; >C=O 1680 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 402.204 (6%) (ber. für

C₂₃H₃₀O₆ 402.204); —(Me)₂C=C=O 332 (30); —C₃H₇CO₂H 314 (12); 332 —C₃H₇CO₂H 246 (61); C₃H₇CO⁺ 71 (100); C₃H₅CO⁺ 69 (55).

3β-Tiglinoyloxy-6β-(2-methylacryloyloxy)- bzw. 3β-seneciolyloxy-6β-(2-methylacryloyloxy)- bzw. 3β-angeloyloxy-6β-(2-methylacryloyloxy)-10β-H-furanoeremophil-9-on (**27**, **30** und **31**). Nicht getrenntes, farbloses Öl. IR: C=CCO₂R 1720, 1650;

>C=O 1680 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 414.204 (10%) (ber. für C₂₄H₃₀O₆ 414.204); C₄H₇CO⁺ 83 (100); C₃H₅CO⁺ 69 (80).

3β-Tiglinoyloxy-6β-isobutyryloxy- bzw. 3β-seneciolyloxy-6β-isobutyryloxy- bzw. 3β-(2-methylacryloyloxy)-6β-isovaleryloxy-10β-H-furanoeremophil-9-on (**28**, **29** und **32**). Nicht getrenntes,

farbloses Öl. IR: CO₂R 1735; C=CCO₂R 1720, 1650; >C=O 1680 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 416.220 (8%) (ber. für C₂₄H₃₂O₆ 416.220); —(Me)₂C=C=O 346 (24), 346 —C₄H₉CO₂H 246 (62); C₄H₇CO⁺ 83 (100). Je 40 mg der Gemische (**23**, **24**, **33** bzw. **27**, **30**, **31** bzw. **28**, **29**, **32**) in 5 ml MeOH erwärmte man 3 min

mit 1 ml 2N KOH auf 70°. Nach DC Et₂O–Petrol, 1:3) erhielt man ca 10 mg **36–39** und 10 mg **40**. Die Konstitutionen wurden durch MS bestätigt.

3 β -Angeloyloxy-bzw.-seneciolyoxy-6 β -methoxy-10 α -H-furanoeremophil-9-on (36 und 37). Farbloses Öl. IR: C=CCO₂R 1711, 1650; >C=O 1685 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 360.194 (25%) (ber. für C₂₁H₂₈O₅ 360.194); —MeOH 328 (2); —C₄H₇CO₂H 260 (17); 260 —MeOH 228 (19); B 152 (100); C₄H₇CO⁺ 83 (82);

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+114.0} \frac{578}{+118.0} \frac{546}{+134.0} \frac{436 \text{ nm}}{+200.8^\circ} (c = 0.5)$$

3 β -(2-Methylacryloyloxy)-6 β -methoxy-10 α -H-furanoeremophil-9-on (38). Farbloses Öl. IR: C=CCO₂R 1715, 1650; >C=O 1685 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 346.178 (42%) (ber. für C₂₀H₂₆O₅ 346.178); A⁺ 152 (100); C₃H₅CO⁺ 69 (70).

3 β -Tiglinoyloxy-6 β -methoxy-10 α -H-furanoeremophil-9-on (39). Farbloses Öl. IR: C=CCO₂R 1715, 1650; >C=O 1685 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 360.194 (40%) (ber. für C₂₁H₂₈O₅ 360.194); —MeOH 328 (5); —C₄H₇CO₂H 260 (21); B⁺ 152 (100); C₄H₇CO⁺ 83 (75).

3 β -Hydroxy-6 β -methoxy-10 α -H-furanoeremophil-9-on (40). Farblose Kristalle aus Et₂O-Petrol, Schmp. 206°. IR: OH 3620; >C=O 1673 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 278.152 (ber. für C₁₆H₂₂O₄ 278.152) (61%); —MeOH 246 (14); 152 (B⁺) (100); 152 —CHO 123 (62).

2-Isopropyl-6-hydroxy-5-methyl-cumaran-3-on (43). Farbloses Öl. IR: OH 3530; C=O 1710; Aromat 1610, 1485 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 222.089 (100%) (ber. für C₁₂H₁₄O₄ 222.089); —CH₃ 207 (53); —MeCH=CH₂ 180 (48).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+26.1} \frac{578}{+28.2} \frac{546}{+32.7} \frac{436 \text{ nm}}{+63.6^\circ} (c = 0.33)$$

2 mg 43 rührte man 10 hr bei 20° mit 0.1 ml Ac₂O und 0.05 ml Pyridin. Nach DC (Et₂O-Petrol, 1:3) erhielt man 1 mg 44,

farbloses Öl. IR: OAc 1765; >C=O 1710 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 264 (18); —H₂C=C=O 222 (57); 222 —CH₃ 207 (45); 222 —MeCH=CH₂ 180 (100%). 2 mg 43 in 1 ml Et₂O versetzte man mit Diazomethan. Nach DC (Et₂O-Petrol, 1:3) erhielt man 2 mg 45, farbloses Öl. IR: >C=O 1710 cm⁻¹.

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Frau Dr. O. Hilliard, Bot. Institut, University of Natal, und Herrn Dr. J. Rourke, Bot. Garden Kirstenbosch, danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 3928.
2. Bohlmann, F. und Suwita, A. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 1230.
3. Bohlmann, F., Grenz, M. und Suwita, A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 774.
4. Brown, P. M. und Thomson, R. H. (1969) *J. Chem. Soc.* 1184.
5. Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 2730.
6. Chatterjee, A., Mukherjee, R., Srimany, S. K. und Bhattacharjee, S. (1966) *J. Ind. Chem. Soc.* 63.
7. Vlad, R. und Somek, M. (1962) *Coll. Czech. Chem. Comm.* **27**, 1726.
8. Bohlmann, F., Knoll, K.-H., Zdero, C., Mahanta, P. K., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., Le Van, N., Abraham, W.-R. und Natsu, A. A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 965.
9. Hasegawa, M. und Shirato, T. (1957) *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 450.
10. Hasegawa, M. (1957) *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1738.