

## NEUE FURANOEREMOPHILANE UND ANDERE SESQUITERPENE AUS VERTRETERN DER GATTUNG *EURYOPS*\*

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

(Eingegangen am 8 November 1977)

**Key Word Index**—*Euryops* species; Compositae; new furanoeremophilanes; new eremophilenes; new sesquiterpenes.

**Abstract**—Investigation of a further 27 *Euryops* species affords, besides known compounds, 55 new furanoeremophilanes together with several other compounds. The configuration of six furanoeremophilanes earlier given as 10 $\beta$ -H has to be changed to 10 $\alpha$ -H. Furthermore 9 new eremophilenes were isolated; the configurations of four compounds of this type isolated before have had to be changed. One of the eremophilenes is esterified with 3-methylpent-3(*E*)-enoic acid, not found before in nature. Two hemiacetals, which are probable precursors of the furanoeremophilanes, and a corresponding lactone are also present. Furthermore two benzylic esters, *cis*-caryophyllene, a bicyclogermacrene derivative, and a new oplopanone derivative have been found. The structures are elucidated mainly by spectroscopic methods together with some chemical transformations. From the chemotaxonomic viewpoint, the high concentration of very variable furanoeremophilanes may be important. The proposed differentiation into sections however can not be clearly correlated with the chemical constituents, though some taxonomic conclusions seem to be supported by the chemical evidence.

### EINLEITUNG

Die bisherigen Untersuchungen von Vertretern der südafrikanischen Gattung *Euryops* (Tribus Senecioneae) haben gezeigt, daß hier Furanoeremophilane besonders verbreitet sind [1]. Teilweise isolierte man jedoch auch die entsprechenden Eremophilene, die Vorstufen für die Furane sind. Die Vielfalt der aufgefundenen Verbindungstypen ließ es hoffnungsvoll erscheinen, durch die Untersuchung möglichst vieler Arten zu prüfen, ob sich eine Parallelität zur Einteilung der Arten in die neuerdings gebildeten Sektionen feststellen läßt [2], und ob die Komplexität der Inhaltsstoffe Analogien zu dem vermuteten Entwicklungsstand einzelner Arten erkennen läßt. Ferner war die Frage von Interesse, ob sich eine Abgrenzung der Gattung durch ihre Inhaltsstoffe von den Nachbargattungen abzeichnet.

### DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die Gattung umfaßt nach Nordenstam [2] 97 Arten, die in sechs Sektionen eingeteilt werden. Insgesamt liegen jetzt die Ergebnisse über die Inhaltsstoffe von 36 Arten vor. Zur besseren Übersicht sind alle Furanoeremophilane aus *Euryops*-Arten im Schema 1 zusammengestellt, da es sich gezeigt hat, daß diese Verbindungen eindeutig die Hauptinhaltsstoffe darstellen. In der Tabelle 20 sind die untersuchten Arten zusammengestellt, so daß hier auf eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Arten verzichtet werden soll. Für die Konstitutionsermittlung der neuen Furanoeremophilane

wurden vor allem das <sup>1</sup>H-NMR- und das Massenspektrum benutzt, wobei die Ergebnisse früherer Untersuchungen wertvolle Dienste leisteten. Im folgenden seien zunächst die Daten der neu isolierten Verbindungen aufgeführt.

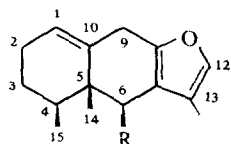
Während sich die Konstitutionen von 1c, 1d und 1e eindeutig aus dem Vergleich der Daten mit denen von 1b ergeben, folgen die Strukturen für 4b–4d aus folgenden Überlegungen: Entsprechende 9 $\beta$ -OH-Verbindungen sind bereits bekannt [3]. Die NMR-Spektren sind jedoch nicht mit denen von 4a–4d identisch. Das 6 $\alpha$ -H gibt ein klares Dublett, bedingt durch eine homoallylische Kopplung mit 9 $\beta$ -H, wie durch Entkopplungsexperimente gezeigt werden kann. Die Lage der Signale für 14-H und 6-H in den beiden Reihen führen zu der angegebenen Konfigurationszuordnung. Einmal gelangt die Methylgruppe in den Deshielding-Bereich der 9 $\beta$ -OH-Gruppe und einmal das 6 $\alpha$ -H in den der 9 $\alpha$ -OH-Gruppe. Die NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die von 1e entsprechen weitgehend denen von 1d.

Die Signallagen entsprechen denen der im Folgenden nicht angegebenen NMR-Daten, wenn in den Tabellen nur einige Typen aufgeführt sind.

Die Konstitutionen von 5b und 6i ergeben sich klar aus dem Daten-Vergleich mit denen bereits bekannter Ester. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 7a–7c zeigen klar, daß es sich um 3 $\beta$ -Acyloxyeuryopsine handelt, wenn man die Dreiding-Modelle zur Klärung heranzieht ( $J_{3\alpha,4\alpha} = 7$  Hz). Das gilt analog auch für die Diester 10a–10i. Da die <sup>1</sup>H-NMR-Signale naturgemäß sehr ähnlich sind, haben wir in Tabelle 2 nur die Daten jeweils eines Typs aufgeführt.

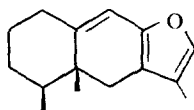
Die Konstitution und die Konfiguration an C-9 bei den Epoxiden 8a–8g ergibt sich aus der Signallage für

\* Part 138 in the series 'Naturally Occurring Terpene Derivatives'; for part 137 see Bohlmann, F. and Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* 17, 1155.

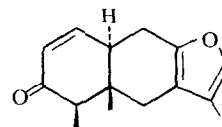


1a: R = H[3]  
1c: R = OTigl  
1e: R = OSen

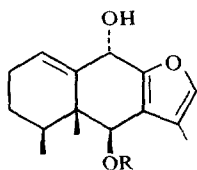
1b: R = OAng[1b]  
1d: R = OMeacr



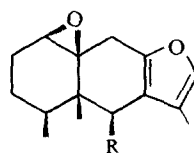
2[5]



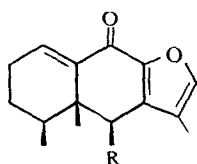
3[6]



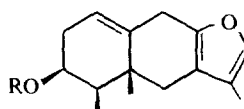
4a R = H  
4b Ang  
4c Meacr  
4d Sen



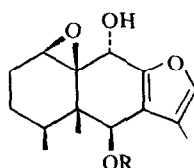
5a[7] R = H  
5b OTigl  
5c[1b] OAng  
5d[1c] OMeacr  
5e[7] OSen  
5f[1b] OAc  
5g[8] OiBu



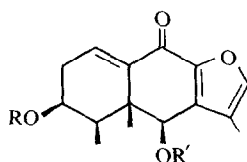
6a[1c] R = H  
6b[11] OAng  
6c[1c] OEAng  
6d[1c] R = OMeacr  
6e[9] OSen  
6f[10] OAc  
6g[11] R = OiBu  
6h[8] OiVal  
6i OTigl  
6k[11] OH



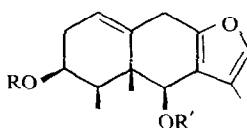
7a R = Ang  
7b c-Mesen  
7c Meval



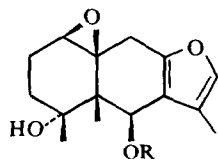
8a R = Ang  
8b Tigl  
8c Meacr  
8d Sen  
8e iBu  
8f iVal  
8g t-Mesen



9a[1c] R = H  
9b H  
9c[1c] H  
9d[1b] H  
9e[1b] H  
9f[1c] Ang  
9g[1c] Meacr  
9h[1c] Ang  
9i Ang  
9k Prop  
9l Ang  
9m[1c] Meacr  
R' = Ang  
EAng  
Meacr  
iVal  
iBu  
Ang  
Ang  
Meacr  
iBu  
Prop  
Prop  
Meacr



10a R = Ac  
10b Ac  
10c Ac  
10d Ac  
10e H  
10f H  
10g Mesen  
10h Sen  
10i H  
R' = Ang  
Tigl  
Mesen  
Sen  
Ang  
Tigl  
Mesen  
Sen  
H

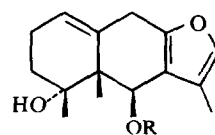


**11a[1c]**  
R = Ang

**11b[1c]**  
iVal

**11c**  
Meacr

**11d[1c]**  
iBu



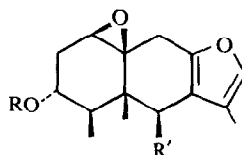
**12a[1c]**  
R = Ang

**12b[1c]**  
iBu

**12c[7]**  
Mebu

**12d[1c]**  
iVal

**12e[1c]**  
Tigl



**13a**  
R = Ang  
R' = H

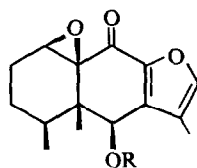
**13b**  
Tigl  
H

**13c**  
c-Mesen  
H

**13d**  
t-Mesen  
H

**13e**  
H  
OMeVal

**13f**  
H  
OAng



**14a[1b]**  
R = Ang

**14b[7]**  
Tigl

**14c[1c]**  
Meacr

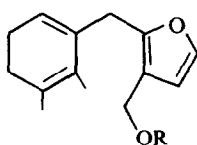
**14d[9]**  
Sen

**14e[1b]**  
Ac

**14f[1b]**  
iBu

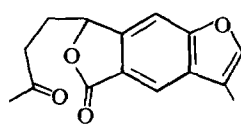
**14g[1b]**  
iVal

**14h**  
EAng

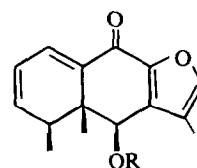


**15a[1c]**  
R = Ang

**15b[1c]**  
Meacr

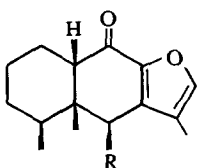


**16[1c]**



**17a[1c]**  
R = Ang

**17b[1c]**  
Meacr



**18a[12]**  
R = H

**18b**  
OTigl

**18c**  
OMeacr

**18d**  
OSen

**18e**  
OiBu

**19a[13]**  
R = H

**19f[7]**  
R = OiBu

**19b[7]**  
OAng

**19g[7]**  
OiVal

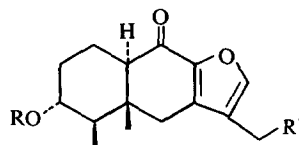
**19c**  
OTigl

**19h[5]**  
OAc

**19d[1c]**  
OMeacr

**19i**  
OEAng

**19e[8]**  
OSen



**20a[1c]**  
R = Ang  
R' = H

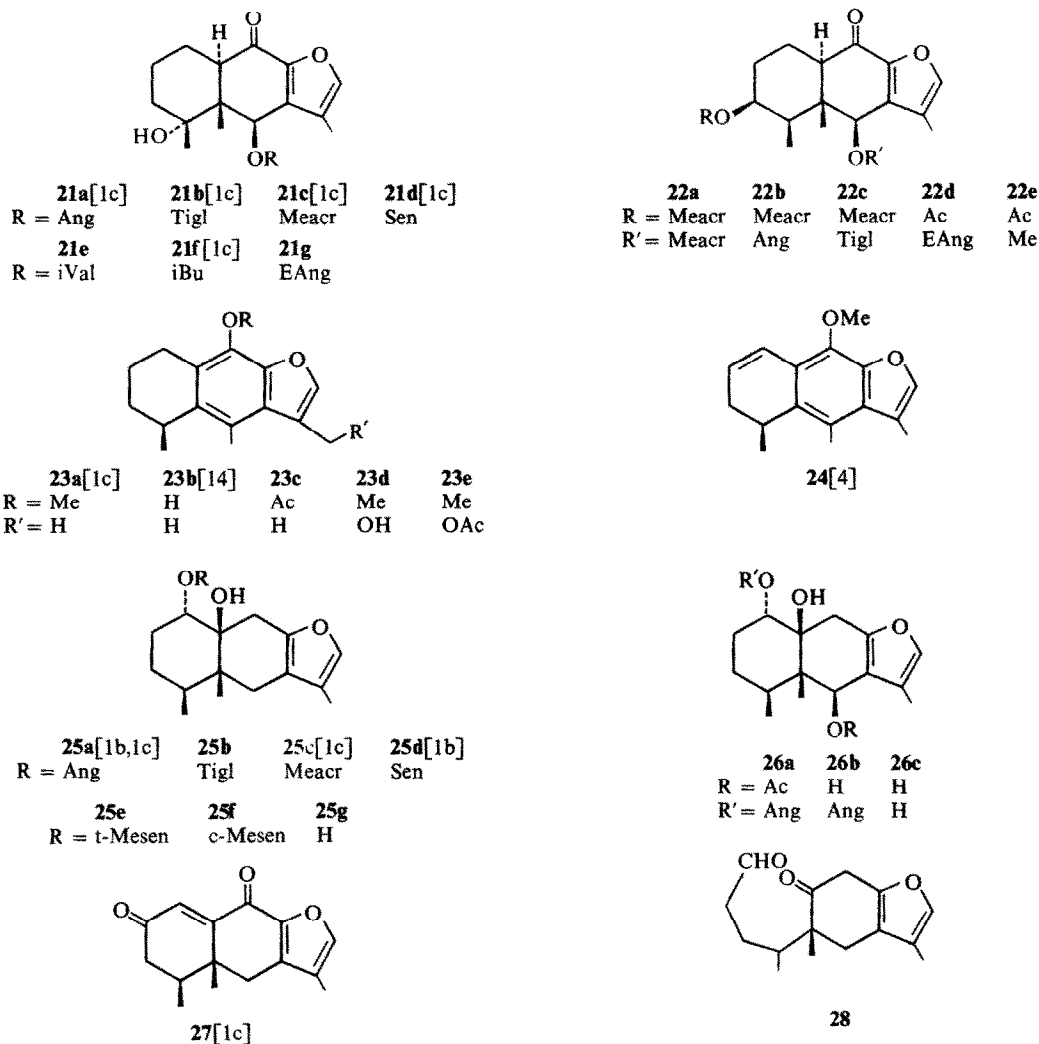
**20b[1c]**  
Meacr  
H

**20c[1b]**  
iBu  
H

**20d[1b]**  
iVal  
H

**20e[1b]**  
OHAng  
H

**20f[1b]**  
iVal  
OH



Ang = Angeloyl; Tigl = Tiglinoyl; Meacr = 2-Methylacryloyl; Sen = Seneciroyl; Prop = Propionyl; Mesen = 3-Methylpent-2-enoyl; iBu = Isobutryl; iVal = Isovaleryl; Mebu = 2-Methylbutyryl; MeVal = 3-Methylvaleryl; EAng = 2-Methyl-2,3-epoxybutyryl; OHAng = 3-Hydroxyangeloyl.

Schema 1. Furanoeremophilane aus *Euryops*-Arten.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten für 1c, 1d und 4a–4d\*

|                | 1c(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) | 1d(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) | 4a         | 4b         | 4c         | 4d         |
|----------------|------------------------------------|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| 1- H           | s(br) 5.35                         | ddt 5.33                           | s(br) 5.98 | s(br) 6.02 | s(br) 6.02 | s(br) 6.02 |
| 4- H           | m 1.85                             |                                    |            | m 1.90     |            |            |
| 6- H           | s(br) 6.50                         | s(br) 6.44                         | s(br) 5.20 | d 6.30     | d 6.26     | d 6.21     |
| 9 $\alpha$ - H | d(br) 2.91                         | d(br) 2.89                         | —          | —          | —          | —          |
| 9 $\beta$ - H  | d(br) 3.37                         | d(br) 3.34                         | s(br) 4.76 | s(br) 5.23 | s(br) 5.23 | s(br) 5.23 |
| 12- H          | s(br) 6.92                         | s(br) 6.90                         | q 7.13     | q 7.12     | q 7.12     | q 7.12     |
| 13- H          | d 1.87                             | d 1.83                             | d 2.08     | d 1.81     | d 1.79     | d 1.81     |
| 14- H          | s 1.13                             | s 1.08                             | s 1.00     | s 1.08     | s 1.08     | s 1.05     |
| 15- H          | d 0.86                             | d 0.83                             | d 1.02     | d 0.94     | d 0.93     | d 0.93     |
| OCOR           | qq 7.01                            | dq 5.23                            | —          | qq 6.16    | s(br) 6.18 | qq 5.76    |
|                | d(br) 1.88                         | s(br) 6.19                         | —          | dq 2.03    | dq 5.64    | d 2.22     |
|                | s(br) 1.85                         | dd 1.89                            | —          | dq 1.94    | dd 2.00    | d 1.94     |

$J(\text{Hz})$  (1c und 1d): 4, 15 = 7; 9 $\alpha$ , 9 $\beta$  = 17; 12, 13 = 1; bei 4a–4d: 6 $\alpha$ , 9 $\beta$  = 2, 3; 12, 12 = 1; Esterreste: Ang: 7 und 1.5; Tigl: 7 und 1.5; Sen: 1; Meacr: 1.

\* Hier und im Folgendem alle  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei 270 MHz,  $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard, wenn nicht anders angegeben in CDCl<sub>3</sub>.

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **7a**, **10a**, **10e** und **10i**

|      | <b>7a</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) | <b>10a</b>         | <b>10e</b>         | <b>10i</b>         |
|------|--------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1-H  | <i>s</i> (br) 5.09                         | <i>s</i> (br) 5.55 | <i>s</i> (br) 5.56 | <i>s</i> (br) 5.52 |
| 3-H  | <i>ddd</i> 5.32                            | <i>ddd</i> 5.19    | <i>ddd</i> 4.27    | <i>m</i> 4.11      |
| 4-H  | <i>dq</i> 1.84                             |                    |                    |                    |
| 6-H  | <i>d</i> (br) 2.47                         | <i>s</i> (br) 6.27 | <i>s</i> (br) 6.24 | <i>d</i> (br) 4.70 |
| 6'-H | <i>d</i> (br) 2.10                         | —                  | —                  | —                  |
| 9-H  | <i>d</i> (br) 3.29                         | <i>d</i> (br) 3.43 | <i>d</i> (br) 3.41 | <i>d</i> (br) 3.38 |
| 9'-H | <i>d</i> (br) 3.03                         | <i>d</i> (br) 3.07 | <i>d</i> (br) 3.04 | <i>d</i> (br) 3.01 |
| 12-H | <i>s</i> (br) 7.01                         | <i>s</i> (br) 7.02 | <i>s</i> (br) 7.03 | <i>s</i> (br) 7.05 |
| 13-H | <i>d</i> 1.72                              | <i>d</i> 1.80      | <i>d</i> 1.80      | <i>d</i> 2.07      |
| 14-H | <i>s</i> 0.94                              | <i>s</i> 1.11      | <i>s</i> 1.10      | <i>s</i> 1.06      |
| 15-H | <i>d</i> 0.95                              | <i>d</i> 0.94      | <i>d</i> 0.92      | <i>d</i> 0.97      |
| OCOR | <i>qq</i> 5.72                             | <i>s</i> 2.04      | <i>qq</i> 6.17     | —                  |
|      |                                            | <i>qq</i> 6.12     |                    |                    |
|      | <i>dq</i> 2.01                             | <i>dq</i> 2.02     | <i>dq</i> 2.03     | —                  |
|      | <i>dq</i> 1.88                             | <i>dq</i> 1.94     | <i>dq</i> 1.94     | —                  |

$J(\text{Hz})$ :  $2\alpha$ ,  $3\alpha = 7$ ;  $2\beta$ ,  $3\alpha = 3.5$ ;  $3\alpha$ ,  $4\alpha = 7$ ;  $4\alpha$ ,  $15 = 7$ ;  $6$ ,  $6' = 16$ ;  $9$ ,  $9' = 17$ ;  $12$ ,  $13 = 1$ ;  $3'$ ,  $4' = 7$ ;  $3'$ ,  $5' = 1.5$ .

Tabelle 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **8a** und **11c**

|               | <b>8a</b>          | <b>11c</b>         |
|---------------|--------------------|--------------------|
| 1 $\alpha$ -H | <i>d</i> 3.68      | <i>d</i> 3.02      |
| 6 $\alpha$ -H | <i>d</i> 6.48      | <i>s</i> (br) 6.53 |
| 9 $\alpha$ -H | —                  | <i>d</i> (br) 2.17 |
| 9 $\beta$ -H  | <i>s</i> (br) 5.07 | <i>d</i> (br) 3.27 |
| 12-H          | <i>s</i> (br) 7.17 | <i>s</i> (br) 7.07 |
| 13-H          | <i>d</i> 1.84      | <i>d</i> 1.84      |
| 14-H          | <i>s</i> 1.24      | <i>s</i> 1.30      |
| 15-H          | <i>d</i> 1.10      | <i>s</i> 1.35      |
| OCOR          | <i>qq</i> 6.14     | <i>s</i> (br) 6.14 |
|               | <i>dq</i> 2.05     | <i>dq</i> 5.54     |
|               | <i>dq</i> 1.94     | <i>dd</i> 1.96     |

$J(\text{Hz})$ :  $1\alpha$ ,  $2\alpha = 5$ ;  $4\alpha$ ,  $15 = 7$ ;  $9\alpha$ ,  $9\beta = 17$ ;  $6\alpha$ ,  $9\beta = 2$ ;  $12$ ,  $13 = 5$ ;  $3'$ ,  $4' = 7$ ;  $3'$ ,  $5' = 4'$ ,  $5' = 1.5$ .

Tabelle 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **9b**, **9i**, **9k** und **9l**

|               | <b>9b</b>      | <b>9i</b>       | <b>9k</b>       | <b>9l</b>       |
|---------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1-H           | <i>dd</i> 6.63 | <i>t</i> 6.71   | <i>t</i> 6.76   | <i>t</i> 6.76   |
| 2 $\alpha$ -H | <i>m</i> 2.37  | <i>ddd</i> 2.47 | <i>ddd</i> 2.45 | <i>ddd</i> 2.47 |
| 2 $\beta$ -H  | <i>m</i> 2.37  | <i>ddd</i> 2.60 | <i>ddd</i> 2.54 | <i>ddd</i> 2.59 |
| 3 $\alpha$ -H | <i>m</i> 4.09  | <i>ddd</i> 5.14 | <i>ddd</i> 5.07 | <i>ddd</i> 5.14 |
| 4 $\alpha$ -H |                | <i>dq</i> 2.20  | <i>dq</i> 2.15  | <i>dq</i> 2.20  |
| 6 $\alpha$ -H | <i>s</i> 6.44  | <i>s</i> 6.41   | <i>s</i> 6.40   | <i>s</i> 6.41   |
| 12-H          | <i>q</i> 7.44  | <i>q</i> 7.42   | <i>q</i> 7.44   | <i>q</i> 7.44   |
| 13-H          | <i>d</i> 1.99  | <i>d</i> 1.93   | <i>d</i> 1.93   | <i>d</i> 1.93   |
| 14-H          | <i>s</i> 1.26  | <i>s</i> 1.25   | <i>s</i> 1.26   | <i>s</i> 1.28   |
| 15-H          | <i>d</i> 1.02  | <i>d</i> 1.05   | <i>d</i> 1.03   | <i>d</i> 1.07   |
| 3-OCOR        | —              | <i>qq</i> 6.05  | <i>q</i> 2.52   | <i>qq</i> 6.05  |
|               |                | <i>dq</i> 1.97  | <i>t</i> 1.24   | <i>dq</i> 1.98  |
|               |                | <i>dq</i> 1.86  | —               | <i>dq</i> 1.87  |
| 6-OCOR        | <i>q</i> 3.18  | <i>qq</i> 2.72  | <i>q</i> 2.32   | <i>q</i> 2.52   |
|               | <i>d</i> 1.46  | <i>d</i> 1.29   | <i>t</i> 1.13   | <i>t</i> 1.24   |
|               | <i>s</i> 1.67  | <i>d</i> 1.28   | —               | —               |

$J(\text{Hz})$ :  $1$ ,  $2 = 4$ ;  $2\alpha$ ,  $2\beta = 17$ ;  $2\alpha$ ,  $3\alpha = 7$ ;  $2\beta$ ,  $3\alpha = 3\alpha$ ,  $4\alpha = 2.5$ ;  $4\alpha$ ,  $15 = 7$ ;  $12$ ,  $13 = 1$ ; Ang:  $3'$ ,  $4' = 7$ ;  $3'$ ,  $5' = 1.5$ ;  $\text{OCOCH}_2\text{-Me}$ :  $2'$ ,  $3' = 7.5$ ;  $\text{iBu}$ :  $2'$ ,  $3' = 7$ .

Tabelle 5.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **13a**, **13d** und **13e**

|               | <b>13a</b>         | <b>13d</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) | <b>13e</b>         |
|---------------|--------------------|---------------------------------------------|--------------------|
| 1 $\alpha$ -H | <i>d</i> 3.12      | <i>d</i> 2.47                               | <i>d</i> 3.10      |
| 2 $\alpha$ -H | <i>dd</i> 2.10     | <i>dd</i> 2.07                              |                    |
| 2 $\beta$ -H  | <i>ddd</i> 2.28    | <i>m</i> 2.25                               |                    |
| 3 $\beta$ -H  | <i>ddd</i> 5.24    | <i>ddd</i> 5.21                             | <i>ddd</i> 4.23    |
| 4 $\alpha$ -H | <i>m</i> 1.81      | <i>m</i> 1.82                               | <i>m</i> 1.85      |
| 6 $\alpha$ -H | <i>d</i> (br) 2.20 | <i>d</i> (br) 1.98                          | <i>s</i> (br) 6.36 |
| 6 $\beta$ -H  | <i>d</i> (br) 3.11 | <i>d</i> (br) 3.08                          | —                  |
| 9 $\alpha$ -H | <i>d</i> (br) 2.25 | <i>d</i> (br) 2.11                          | <i>d</i> (br) 2.15 |
| 9 $\beta$ -H  | <i>d</i> (br) 2.91 | <i>d</i> (br) 2.84                          | <i>d</i> (br) 3.18 |
| 12-H          | <i>s</i> (br) 7.07 | <i>s</i> (br) 6.97                          | <i>s</i> (br) 7.08 |
| 13-H          | <i>d</i> 1.92      | <i>d</i> 1.71                               | <i>d</i> 1.84      |
| 14-H          | <i>s</i> 1.19      | <i>s</i> 1.05                               | <i>s</i> 1.20      |
| 15-H          | <i>d</i> 1.10      | <i>d</i> 1.23                               | <i>d</i> 1.10      |
| 3-OCOR        | <i>qq</i> 6.09     | <i>s</i> (br) 5.75                          |                    |
|               | <i>dq</i> 1.88     | <i>q</i> (br) 1.78                          |                    |
|               | <i>dq</i> 1.99     | <i>t</i> 1.14                               |                    |
|               |                    | <i>d</i> 2.17                               |                    |
| 6-OCOR        |                    |                                             | <i>dd</i> 2.36     |
|               |                    |                                             | <i>dd</i> 2.16     |
|               |                    |                                             | <i>m</i> 1.9       |
|               |                    |                                             | <i>m</i> 1.4       |
|               |                    |                                             | <i>d</i> 0.99      |
|               |                    |                                             | <i>t</i> 0.92      |

$J(\text{Hz})$ :  $1\alpha$ ,  $2\beta = 5$ ;  $2\alpha$ ,  $2\beta = 14$ ;  $2\alpha$ ,  $3\beta = 7$ ;  $2\beta$ ,  $3\beta = 11$ ;  $3\beta$ ,  $4\alpha = 4$ ;  $4\alpha$ ,  $15 = 7$ ;  $6\alpha$ ,  $6\beta = 16$ ;  $9\alpha$ ,  $9\beta = 17$ ;  $12$ ,  $13 = 1.3$ ; Ang:  $3'$ ,  $4' = 7$ ;  $3'$ ,  $5' = 4'$ ,  $5' = 1$ ; Mesen:  $2'$ ,  $4' = 2'$ ,  $5' = 1$ ; MeVal:  $2'$ ,  $3' = 5$ ;  $2'$ ,  $2' = 15$ ;  $3'$ ,  $6' = 4'$ ,  $5' = 7$ .

1-H, das bedingt durch den Deshielding-Bereich der OH-Gruppe eine deutliche Tieffeldverschiebung erfährt. Die Signale von **11c** ergibt sich wiederum aus dem Vergleich des NMR-Spektrums mit dem von **11a**. Die Daten sind zusammen mit denen von **8a** als Prototyp in Tabelle 3 aufgeführt.

Die Signallagen der übrigen Ester (**8b–8g**) unterscheiden sich nur geringfügig von denen von **8a**. Die Signale der Esterreste: **8b** (Tigl): *qq* 7.01 ( $J = 7$ , 1), *d*(br) 1.91 ( $J = 7$ ), *s*(br) 1.90; **8c** (Meacr): *s*(br) 6, 18, *dq* 5.64 ( $J = 1$ , 1), *s*(br) 2.01, **8d** (Sen): *dq* 5.79 ( $J = 1$ , 1), *d* 2.22 ( $J = 1$ ), *d* 1.96 ( $J = 1$ ); **8e** (iBu): *qq* 2.72 ( $J = 7$ , 7), *d* 1.29 ( $J = 7$ ); **8f** (iVal): *d* 2.37 ( $J = 7$ ), *m* 1.6, *d* 1.00 ( $J = 7$ ); **8g** (tMesen): *s*(br) 5.70, *dq* 2.18 ( $J = 7$ , 1), *t* 1.07 ( $J = 7$ ), *d* 2.16 ( $J = 1$ ).

Tabelle 6.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **18e** und **19i**

|                | <b>18e</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) | 75°            | <b>19i</b>     |
|----------------|---------------------------------------------|----------------|----------------|
| 6 $\alpha$ -H  | <i>m</i> 6.27*                              | <i>s</i> 6.26  | <i>s</i> 6.36  |
| 10 $\alpha$ -H | —                                           | —              | <i>dd</i> 2.40 |
| 10 $\beta$ -H  | <i>m</i> 2.68                               | <i>dd</i> 2.73 | —              |
| 12-H           | <i>s</i> (br) 6.74                          | <i>q</i> 6.84  | <i>q</i> 7.37  |
| 13-H           | <i>s</i> (br) 1.82                          | <i>d</i> 1.89  | <i>d</i> 1.84  |
| 14-H           | <i>s</i> 0.91                               | <i>s</i> 1.02  | <i>s</i> 0.98  |
| 15-H           | <i>d</i> 0.70                               | <i>d</i> 0.72  | <i>d</i> 0.88  |
| OCOR           | <i>qq</i> 2.99                              | <i>qq</i> 2.38 | <i>q</i> 3.16  |
|                | <i>d</i> 1.00                               | <i>d</i> 1.08  | <i>d</i> 1.48  |
|                | <i>d</i> 0.97                               | <i>d</i> 1.05  | <i>s</i> 1.61  |

\* Halbwertsbreite 12 Hz.  $J(\text{Hz})$ : **18e**:  $1\alpha$ ,  $10\beta = 1\beta$ ,  $10\beta = 4$ ;  $4$ ,  $15 = 7$ ;  $12$ ,  $13 = 1$ ; **iBu**:  $2'$ ,  $3' = 7$ ; **19i**:  $1\alpha$ ,  $10\alpha = 4$ ;  $1\beta$ ,  $10\alpha = 12$ ;  $4$ ,  $15 = 7$ ;  $12$ ,  $13 = 1.5$ ; OCOR:  $3'$ ,  $4' = 5$ .

Tabelle 7. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 21c–22e

|       | 21c                      | 22d       | 22e      |
|-------|--------------------------|-----------|----------|
| 3α-H  |                          | ddd 4.96  | ddd 5.11 |
| 4α-H  |                          | m 2.00    | dq 2.51  |
| 6α-H  | s 6.99                   | s 6.35    | s 4.04   |
| 10α-H | dd 2.87                  | dd 2.45   | dd 2.92  |
| 12-H  | q 7.35                   | q 7.40    | q 7.42   |
| 13-H  | d 1.93                   | d 1.95    | d 2.15   |
| 14-H  | s 1.03                   | s 1.17    | s 0.87   |
| 15-H  | s 1.18                   | s 0.98    | d 0.98   |
| OCOR  |                          |           |          |
|       | 2' dd 2.38               |           |          |
|       | 2 <sub>1</sub> ' dd 2.28 | 3' q 3.17 |          |
|       | 3' m 1.66                | 4' d 1.48 |          |
|       | 3 <sub>1</sub> ' m 1.47  | 5' s 1.62 |          |
|       | 4' d 1.03                |           |          |
|       | 5' d 1.03                |           |          |
| OAc   | —                        | s 2.08    | —        |

J(Hz): 1α, 1β = 16; 1α, 2α = 5; 3α, 4α = 5; 3β, 4α = 10; 4α, 15 = 7; 12, 13 = 1.3; 13, 13' = 13.

Die Konstitutionen von **9b**, **9i**, **9k** und **9l** ergeben sich wiederum durch Vergleich der NMR-Daten mit denen bereits bekannter Ketone, wobei die relative Stellung der Esterreste bei **9i–9l** wie in ähnlichen Fällen sich aus der Lage der Signale für 3α- bzw. 6α-H ableiten läßt. Wie man aus Tabelle 4 entnehmen kann, wird das betreffende Signal durch einen ungesättigten Esterrest zu tieferen Feldern verschoben.

Auch die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **13a–13f** lassen eindeutig erkennen, daß es sich um Epoxide mit Substituenten in 3α- bzw. 6β-Stellung handeln muß, wobei die Positionen der Esterreste klar aus der jeweiligen Lage der 3β- bzw. 6α-H zu entnehmen ist. Die NMR-Daten für **13a**, **13d** und **13e** sind in Tabelle 5 wiedergegeben, die Daten der übrigen Verbindungen sind weitgehend analog.

Bei **14h** erkennt man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sofort, daß es sich um das Epoxid von **14a** handelt. Entsprechend sind auch die NMR-Signale weitgehend identisch mit denen von **14a**.

Bei den Ketonen **18b–18e** folgt die *cis*-Verknüpfung der Ringe einmal aus der Tatsache, daß die NMR-Spektren bei Raumtemperatur sehr unscharf sind und

erst bei 75° in Deuteriobenzol klar interpretierbar sind, und aus den Kopplungskonstanten 1α,10 und 1β,10, die beide 4 Hz betragen. Alle anderen Ketone, die bisher isoliert wurden (**19a**, **19b**, **19d**, **19e**, **19f**, **19g** und **19h**), besitzen keine *cis*-sondern eine *trans*-Ringverknüpfung. Frühere Zuordnungen (**1b**, **1c**) sind entsprechend zu korrigieren. In der *trans*-Reihe sind die Ester **19c** und **19i** neu isoliert worden. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten sind in Tabelle 6 zusammengestellt, wobei als Prototyp jeweils nur die Daten eines Verbindungstyps angegeben werden.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten der 4α-Hydroxyketone, bei denen **21e** und **21g** neu sind, lassen sich klar interpretieren und ähneln denen der bereits bekannten Ester. Die Natur der Esterreste ist hier, wie in anderen Fällen, eindeutig aus den entsprechenden NMR-Daten zu entnehmen. Bei den Diestern **22b–22d** ist die jeweilige Stellung der unterschiedlichen Esterreste zu klären. Sie folgt aus der Lage für 3α- und 6α-H. Wie in anderen Fällen bereits gezeigt werden konnte, ist die genaue Lage abhängig von der Natur des Esterrestes. Diese ist bei **22a–22c** identisch. Daher muß in 3β-Stellung jeweils eine 2-Methylacryloyloxy-Gruppe stehen, während sich die anderen Esterreste (2-Methylacryloyl, Angeloyl und Tiglinoyl) in 6β-Stellung befinden.

Bei **22d** haben wir dagegen durch partielle Methanolyse die Methoxyverbindung **22e** dargestellt. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, daß der Acetat-Rest an C-3 steht. Als Beispiele sind in Tabelle 7 die NMR-Daten von **21c**, **22d** und **22e** wiedergegeben.

Die spektroskopischen Daten von **23c** sind nur mit der angegebenen Konstitution vereinbar. Auch die von **23d** zeigen klar, daß eine Methylgruppe in eine CH<sub>2</sub>OH-Gruppe verwandelt worden ist. Entsprechend beobachtet man für das 12-H ein Triplett. Weiterhin haben wir **23d** in das Acetat **23e** übergeführt. Die NMR-Daten von **23c–23e** sind in Tabelle 8 wiedergegeben.

Bei den Hydroxyestern **25a–25f** handelt es sich um sehr instabile Verbindungen, die jedoch häufig in hoher Konzentration vorkommen. Die Ester **25a**, **25c** und **25d** haben wir schon früher isoliert. Die damaligen 100 MHz-Spektren waren jedoch nicht klar interpretierbar. Massenspektroskopische Untersuchungen führten zu Strukturen mit 2β-Acyloxy-Rest. Wir haben jetzt das Problem der Stellung der Esterreste erneut untersucht. Im 270 MHz-Spektrum beobachtet man für das betreffende Proton ein Doppeldublett. Das Signal ist jedoch offensichtlich noch höherer Ordnung. Erst in Deuteriobenzol nach Zusatz von Eu(fod)<sub>3</sub> bei 67° ist das Spektrum des Diols **25g** klar interpretierbar. Die Signale sind nur vereinbar mit einer 1α-Stellung der sekundären OH-Gruppe. Entsprechend liefert **25g** mit Perjodsäure den Ketoaldehyd **28**. Für die angegebenen Konfigurationen sind die Verschiebungen nach Zusatz von Eu(fod)<sub>3</sub> wichtig. Die *cis*-Verknüpfung der Ringe folgt aus der deutlichen Tieffeldverschiebung von 14-H. Somit muß die 10-OH-Gruppe 10β und damit die zweite OH-Gruppe 1α-ständig angeordnet sein. Somit besitzen diese Verbindungen die Konstitutionen **25a–25g** und die früheren müssen entsprechend korrigiert werden. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **25a**, **25f**, **25g** und **28** sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Für die Konstitution **26a** für den aus den Wurzeln von *E. brevilibus* isolierten Diester sprechen einmal die <sup>1</sup>H-NMR-Daten (s. Tabelle 10) sowie das Ergebnis der partiellen Verseifung, das die Position für die O-Acetat-Gruppe klärt. Wie im NMR-Spektrum von **26b**

Tabelle 8. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 23c–23e

|       | 23c         | 23d         | 23e        |
|-------|-------------|-------------|------------|
| 1α-H  | dd(br) 2.82 | dd(br) 3.04 | ddd 3.03   |
| 1β-H  | m 2.53      | m 2.65      | m 2.63     |
| 2,3-H | m 1.78      | m 1.80      | m 1.79     |
| 4-H   | ddq 3.23    | ddq 3.26    | ddq 3.25   |
| 12-H  | q 7.22      | t 7.51      | t 7.56     |
| 13-H  | d 2.35      | s(br) 4.87  | d(br) 5.31 |
| 14-H  | s 2.54      | s 2.58      | s 2.50     |
| 15-H  | d 1.17      | d 1.20      | d 1.19     |
| OAc   | s 2.37      | —           | s 2.07     |
| OMe   | —           | s 4.06      | s 4.05     |

J(Hz): 1α, 1β = 16; 1α, 2α = 4.5; 3α, 4α = 5; 3β, 4α = 10; 4α, 15 = 7; 12, 13 = 1.3; 13, 13' = 13.

Tabelle 9.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **25a**, **25f**, **25g** und **28**

|               | <b>25a</b>           | <b>25f</b>           | <b>25g(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)</b> | <b>+Eu(fod)<sub>3</sub></b> | <b>28(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)</b> |
|---------------|----------------------|----------------------|----------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 1 $\beta$ -H  | <i>dd</i> (br) 5.24* | <i>dd</i> (br) 5.17* | <i>dd</i> 3.92*                        | <i>dd</i> 4.94              | <i>t</i> 9.21                         |
| 2 $\alpha$ -H |                      |                      |                                        | <i>dddd</i> 1.95            | <i>m</i> 1.7                          |
| 2 $\beta$ -H  |                      |                      |                                        | <i>dddd</i> 2.22            | <i>m</i> 1.7                          |
| 3 $\alpha$ -H |                      | <i>m</i> 1.9–1.5     |                                        | <i>m</i> 1.60               | <i>m</i> 1.41                         |
| 3 $\beta$ -H  |                      |                      |                                        | <i>m</i> 1.60               | <i>m</i> 0.90                         |
| 4 $\alpha$ -H |                      |                      |                                        | <i>ddq</i> 1.78             | <i>ddq</i> 1.65                       |
| 6 $\alpha$ -H | <i>s</i> (br) 2.37   | <i>s</i> (br) 2.35   | <i>d</i> (br) 2.23                     | <i>d</i> (dr) 2.50          | <i>d</i> (br) 1.93                    |
| 6 $\beta$ -H  | <i>s</i> (br) 2.37   | <i>s</i> (br) 2.35   | <i>d</i> (br) 2.39                     | <i>d</i> (br) 2.58          | <i>d</i> (br) 2.36                    |
| 9 $\alpha$ -H | <i>d</i> (br) 3.15   | <i>d</i> (br) 3.08   | <i>d</i> (br) 2.62                     | <i>s</i> (br) 3.55          | <i>d</i> (br) 3.37                    |
| 9 $\beta$ -H  | <i>d</i> (br) 2.65   | <i>d</i> (br) 2.64   | <i>d</i> (br) 2.98                     | <i>s</i> (br) 3.55          | <i>d</i> (br) 3.55                    |
| 12-H          | <i>s</i> (br) 7.08   | <i>s</i> (br) 7.06   | <i>s</i> (br) 7.08                     | <i>s</i> (br) 7.08          | <i>s</i> (br) 6.92                    |
| 13-H          | <i>s</i> (br) 1.92   | <i>s</i> (br) 1.91   | <i>d</i> 1.92                          | <i>d</i> 1.93               | <i>s</i> (br) 1.71                    |
| 14-H          | <i>s</i> 1.07        | <i>s</i> 1.03        | <i>s</i> 0.96                          | <i>s</i> 1.14               | <i>s</i> 0.88                         |
| 15-H          | <i>d</i> (br) 0.81*  | <i>d</i> (br) 0.89   | <i>d</i> 0.78                          | <i>d</i> 0.86               | <i>d</i> 0.50                         |
| OCOR          | <i>qq</i> 6.10       | <i>s</i> (br) 5.70   | —                                      | —                           | —                                     |
|               | <i>dq</i> 2.02       | <i>dq</i> 2.18       | —                                      | —                           | —                                     |
|               | <i>s</i> (br) 1.92   | <i>t</i> 1.07        | —                                      | —                           | —                                     |
|               |                      | <i>d</i> 2.16        | —                                      | —                           | —                                     |

\* Nicht 1. Ordnung.  $J$ (Hz) (bei **25g** + Eu(fod)<sub>3</sub>): 1 $\beta$ , 2 $\alpha$  = 11; 1 $\beta$ , 2 $\beta$  = 5; 2 $\alpha$ , 2 $\beta$  = 13.5; 2 $\alpha$ , 3 $\alpha$  = 3; 2 $\alpha$ , 3 $\beta$  = 9; 2 $\beta$ , 3 $\alpha$  = 3; 2 $\beta$ , 3 $\beta$  = 3; 3 $\alpha$ , 4 $\alpha$  = 7; 3 $\beta$ , 4 $\alpha$  = 9; 4 $\alpha$ , 15 = 7; 6 $\alpha$ , 6 $\beta$  = 16; 9 $\alpha$ , 9 $\beta$  = 17; 12, 13 = 1.5; Ang: 3', 4' = 7; 3', 5' = 4', 5' = 1; Mesen: 4', 5' = 7.5; 2', 6' = 1; **28**: 1, 2 = 1.5; 4, 15 = 7; 6 $\alpha$ , 6 $\beta$  = 16.5; 9 $\alpha$ , 9 $\beta$  = 20.

zu erkennen ist, besitzt das Diol eindeutig eine OH-Gruppe an C-6, während der Angeloyloxyst an C-1 stehen muß. Auch die Daten des Triols sprechen für die angegebene Konstitution.

In Schema 2 sind weitere Inhaltsstoffe, die wir aus *Euryops*-Arten isoliert haben, zusammengestellt. Die Konstitution **35b** folgt klar aus den NMR-Daten, zumal wir die entsprechenden Angelicasäureester schon früher isoliert haben. Das gilt auch für **41b**, das sich wiederum nur durch den Esterrest von **41a** unterscheidet. Die  $^1\text{H}$ -NMR Daten sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Auch die Konstitution der Benzylester **40a** und **40b**, die aus *E. floribundus* isoliert wurden, folgen klar aus den NMR-Daten (s. Tabelle 12). Die früher beschriebene Methoxybenzoesäure sowie die Furane [1a] sind offenbar alle Verseifungsprodukte, die damals vor der Auftrennung der Extrakte durch Verseifung entstanden sind.

Tabelle 10.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten für **26a–26c**

|               | <b>26a</b>         | <b>26b</b>         | <b>26c</b>         |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1 $\beta$ -H  | <i>dd</i> 5.27     | <i>dd</i> 5.24     | <i>m</i> 3.98      |
| 6 $\alpha$ -H | <i>s</i> 6.13      | <i>s</i> 4.41      | <i>d</i> 4.47      |
| 9 $\alpha$ -H | <i>d</i> (br) 2.97 | <i>d</i> (br) 2.78 | <i>d</i> (br) 2.78 |
| 9 $\beta$ -H  | <i>d</i> (br) 3.17 | <i>d</i> (br) 3.01 | <i>d</i> (br) 3.15 |
| 12-H          | <i>s</i> (br) 7.14 | <i>s</i> (br) 7.13 | <i>s</i> (br) 7.14 |
| 13-H          | <i>d</i> 1.92      | <i>d</i> 2.05      | <i>d</i> 2.05      |
| 14-H          | <i>s</i> 1.13      | <i>s</i> 1.30      | <i>s</i> 1.22      |
| 15-H          | <i>d</i> 0.91      | <i>d</i> 0.81      | <i>d</i> 0.78      |
| OAc           | <i>s</i> 2.06      | —                  | —                  |
| OCOR          | <i>qq</i> 6.08     | <i>qq</i> 6.14     | —                  |
|               | <i>dq</i> 2.02     | <i>dq</i> 2.02     | —                  |
|               | <i>dq</i> 1.93     | <i>dq</i> 1.92     | —                  |
| 10-OH         | <i>s</i> 3.23      | <i>s</i> 3.20      | <i>s</i> 3.51      |
| 6-OH          |                    | <i>d</i> 2.98      | <i>d</i> 2.61      |

$J$  (Hz): 1 $\alpha$ , 2 $\alpha$  = 5.5; 1 $\alpha$ , 2 $\beta$  = 11; 4, 15 = 6; 9 $\alpha$ , 9 $\beta$  = 18.5; 12, 13 = 1; bei **22b**: 6- $\alpha$ , OH = 9.5; bei **26c**: 6 $\alpha$ , OH = 7.

Tabelle 11.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **35b** und **41b**

|       | <b>35b</b>         | <b>41b</b>          |
|-------|--------------------|---------------------|
| 1-H   | <i>dd</i> 4.92     | <i>ddd</i> 4.84     |
| 3-H   | <i>dd</i> 5.04     |                     |
| 5-H   | <i>d</i> (br) 4.58 |                     |
| 6-H   | <i>dd</i> 1.32     |                     |
| 7-H   | <i>ddd</i> 0.65    | <i>dd</i> (br) 3.26 |
| 9-H   |                    | <i>dd</i> 3.98      |
| 12-H  | <i>s</i> 1.03      | <i>s</i> (br) 4.99  |
| 12'-H |                    | <i>s</i> (br) 4.79  |
| 13-H  | <i>s</i> 1.10      | <i>s</i> (br) 1.79  |
| 14-H  | <i>d</i> 1.53      | <i>s</i> 1.16       |
| 15-H  | <i>d</i> 1.66      | <i>d</i> 0.90       |
| OCOR  | <i>s</i> (br) 6.16 | <i>s</i> (br) 5.62  |
|       | <i>dq</i> 5.56     | <i>q</i> 2.63       |
|       | <i>dd</i> 1.98     | <i>t</i> 1.08       |
|       |                    | <i>d</i> 1.88       |
| OH    |                    | <i>d</i> 3.51       |

$J$  (Hz) (**35b**): 1, 2 = 10; 1, 2' = 6; 1, 14 = 1; 2, 3 = 10; 2, 3' = 6; 5, 6 = 11; 6, 7 = 8; 7, 8 = 12; 7, 8' = 3; für **41b**: 2 $\alpha$ , 3 $\beta$  = 11; 2 $\beta$ , 3 $\beta$  = 5; 4 $\alpha$ , 15 = 7; 6 $\alpha$ , 7 $\alpha$  = 6; 6 $\beta$ , 7 $\alpha$  = 13; 9 $\beta$ , 10 $\alpha$  = 11.5; 2', 6' = 1; 4', 5' = 7.5; 9-H, OH 3.5.

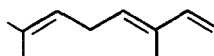
Tabelle 12.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **40a** und **40b**

|          | <b>40a</b>    | <b>40b</b>    |
|----------|---------------|---------------|
| 2, 6-H   | <i>d</i> 8.04 | <i>d</i> 8.02 |
| 3, 5-H   | <i>d</i> 6.92 | <i>d</i> 6.90 |
| 2', 6'-H | <i>m</i> 7.40 | <i>d</i> 7.38 |
| 3', 5'-H |               | <i>d</i> 6.91 |
| 4'-H     |               | —             |
| 7'-H     | <i>s</i> 5.34 | <i>s</i> 5.28 |
| OMe      | <i>s</i> 3.87 | <i>s</i> 3.85 |
|          |               | <i>s</i> 3.82 |

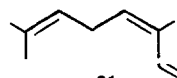
$J$  (Hz): 2, 3 = 9; 2', 3' = 8.5.



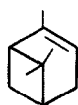
29



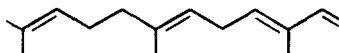
30



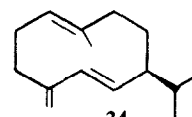
31



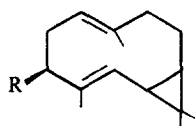
32



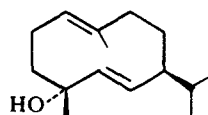
33



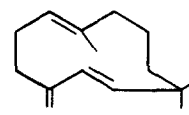
34



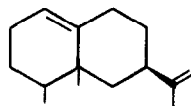
35a: R = H  
35b: R = OMeacr



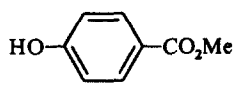
36



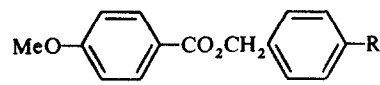
37



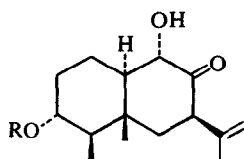
38



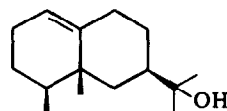
39



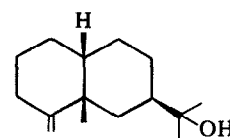
40a: R = H  
40b: R = OMe



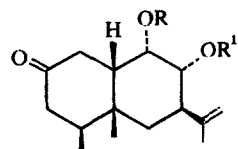
41a: R = Ang  
41b: R = c-Mesen



42[15]



43



44a  
R = H  
R' = Ang

44b  
Ac  
Ang

44c  
Ang  
H

44d  
Mepe\*  
H

44e[1c]  
H  
H

44f  
Tigl  
Tigl

45a[1c]  
R = Ac  
R' = Ang

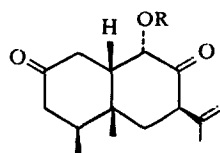
45b[1c]  
H  
c-Mesen

45c  
H  
t-Mesen

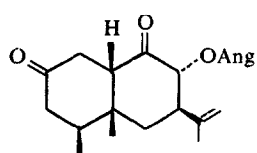
45d[1c]  
H  
Sen

45e[1c]  
H  
Ang

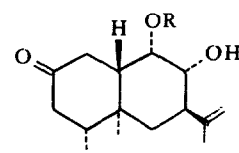
45f  
H  
H



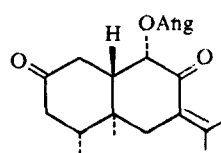
46a: R = Ang  
46b: R = Mepe



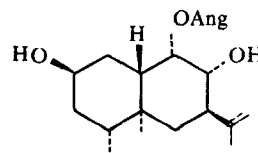
47



48a: R = Ang  
48b: R = H

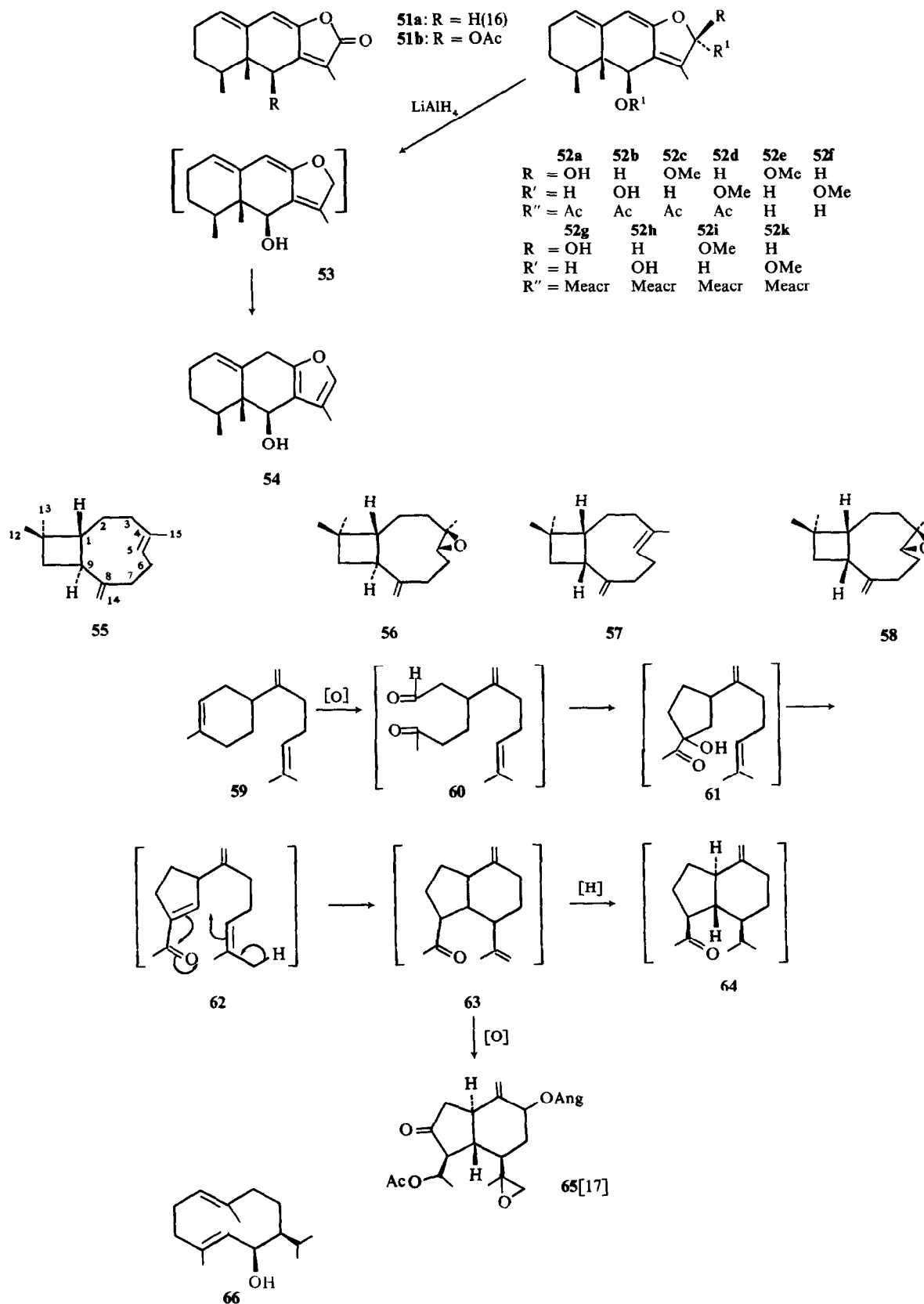


49



50





\* Mepe = 3-Methylpent-3(E)-enyl.

Schema 2. Weitere Inhaltsstoffe zusammen mit einigen Umwandlungsprodukten aus *Euryops*-Arten.

Tabelle 13.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **43**

|                            |                    |
|----------------------------|--------------------|
| 3 $\alpha$ -H              | <i>d</i> (br) 2.31 |
| 3 $\beta$ -H               | <i>ddd</i> 2.01    |
| 12-H }<br>13-H }<br>14-H } | <i>s</i> 1.21      |
| 15-H                       | <i>s</i> 0.71      |
| 15'-H                      | <i>ddd</i> 4.45    |
|                            | <i>ddd</i> 4.72    |

$J(\text{Hz})$ : 2 $\alpha$ , 3 $\beta$  = 11; 2 $\beta$ , 3 $\beta$  = 4; 3 $\alpha$ , 3 $\beta$  = 14; 3, 15 = 15. 15' = 1.5.

**43** wird zusammen mit **42** aus den Wurzeln von *E. sulcatus* isoliert. Alle Daten sprechen dafür, daß die angegebene Konstitution für den isolierten Alkohol anzunehmen ist, obwohl nicht alle NMR-Signale 1. Ordnung interpretierbar sind (s. Tabelle 13). Wie bei **42** beobachtet man im Massenspektrometer als Basis-Peak  $\text{Me}_2\text{C}=\text{OH}^+$  ( $m/e$  59). Auf die *cis*-Verknüpfung der Ringe wird aus der unterschiedlichen Lage der Signale für 15-H geschlossen. Nur so gelangt eines der Protonen in den Deshielding-Bereich der OH-Gruppe.

Die oberirdischen Teile von *E. annae* enthalten mehrere Eremophilene, die denen früher isolierten Verbindungen aus *E. virgineus* ähneln [1c]. Der Hauptinhaltsstoff mit der Summenformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$  besitzt offensichtlich die Konstitution **44a**. Nach Zusatz von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  lassen sich alle Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum klar interpretieren, wobei Doppelresonanz-Messungen die angenommene Stereochemie eindeutig bestätigen. Auch die Daten des durch Oxydation erhaltenen Diketons **47** und die des durch Verseifung erhaltenen Diols **44e** bestätigen diese Annahme. Ein weiteres Keton ist offensichtlich das Acetat von **44a** mit der Struktur **44b**.

Weiterhin isoliert man das Keton **44d** mit einem ungewöhnlichem Esterrest. Es handelt sich, wie das NMR-Spektrum zeigt, um einen Ester der 3-Methylpent-3(*E*)-ensäure. Dieser Ester ist nur unvollständig von dem Angelicat **44c** zu trennen. Die Verseifung beider Ester liefert das Diol **44e**. Das Angelicat kann durch partielle Verseifung des Gemisches rein erhalten werden, da **44d** schneller verseift wird. Die so erhaltene 3-Methylpent-3(*E*)-ensäure, die als Methylester identifiziert wurde, bestätigt noch einmal die Konstitution des Esterrestes. Weiterhin haben wir das Gemisch mit Chromsäure/Pyridin in die Ketone **46a** und **46b** übergeführt. Naturstoffe mit 3-Methylpent-3-ensäure als Esterkomponente sind bisher nicht isoliert worden, während das  $\Delta$ -2-Isomere auch bei anderen *Euryops*-Arten vorkommt [1c]. Eine erneute Überprüfung der Konfiguration des früher isolierten Lateriflor-2-on-ditiglat [1c] durch ein 270 MHz-Spektrum zeigt, daß hier die Konfiguration geändert werden muß, es liegt offensichtlich **44f** vor. (s. Tabelle 14). Auch die Konfigurationen für die Lateriflorolester [1c] müssen nach den 270 MHz-Spektren geändert werden, es liegt **45a**, **45b** und **45d** vor. Aus den Wurzeln von *E. imbricatus* isoliert man neben **45b** und **45d** auch das Diol **45c**. Alle Lateriflorol-Derivate liegen offensichtlich in einer Konformation mit axialer Isopropenylgruppe vor, was durch die deutlich zu beobachtenden Tieffeldverschiebungen für 4 $\alpha$ - und 10 $\alpha$ -H gestützt wird, da diese H-Atome nur so in den Deshielding-Bereich der 2 $\alpha$ - und 8 $\alpha$ -OH-Gruppe gelangen. Obwohl die absolute Konfiguration nicht gesichert ist, dürfen die hier angegeben wahrscheinlich sein, da bisher alle Sesquiterpene aus Compositen an C-7  $\beta$ -konfiguriert sind. Die Daten der Eremophilene sind in Tabelle 15 u. 16 zusammengefaßt.

Die Wurzeln von *E. rupestris* var. *rupestris* enthalten ebenfalls Eremophilene. Eingehende NMR-spektroskopische Untersuchungen führen zu der Konstitution

Tabelle 14.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **44a–44e**, **46a**, **46b** und **47**

| H                 | <b>44a</b>         | <b>44b</b>         | <b>44c</b>         | <b>44d</b>         | <b>44e</b> (57°)    | <b>46a</b>         | <b>46b</b>         | <b>47</b>          |
|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1 $\alpha$        | <i>dd</i> 2.66     | <i>dd</i> 2.66     | <i>dd</i> 2.65     | <i>dd</i> 2.66     | <i>dd</i> 2.65      | <i>dd</i> 2.60     | <i>dd</i> 2.60     | <i>dd</i> 2.35     |
| 1 $\beta$         | <i>d</i> (br) 2.27 |                    | <i>d</i> (br) 2.23 | <i>d</i> (br) 2.24 | <i>d</i> (br) 2.31  | <i>m</i> 2.4       | <i>m</i> 2.4       | <i>d</i> (br) 2.78 |
| 3 $\alpha$        | <i>ddd</i> 2.33    | <i>m</i> 2.2       | <i>dd</i> 2.23     | <i>dd</i> 2.23     | <i>d</i> (br) 2.31  | <i>m</i> 2.20      | <i>m</i> 2.20      | <i>dd</i> 2.30     |
| 3 $\beta$         | <i>dd</i> 2.11     |                    | <i>ddd</i> 2.14    | <i>ddd</i> 2.14    | <i>dd</i> 2.08      |                    |                    | <i>dd</i> 2.11     |
| 4 $\alpha$        | <i>ddq</i> 2.90    | <i>ddq</i> 2.90    | <i>ddq</i> 2.74    | <i>ddq</i> 2.74    | <i>dq</i> (br) 2.84 | <i>m</i> 2.2       | <i>m</i> 2.2       | <i>m</i> 1.90      |
| 6 $\alpha$        | <i>m</i> 1.93      | <i>m</i> 1.93      | <i>dd</i> 1.91     | <i>dd</i> 1.92     | <i>dd</i> 1.86      | <i>m</i> 2.60      | <i>m</i> 2.60      |                    |
| 6 $\beta$         | <i>dd</i> 1.30     | <i>dd</i> 1.30     | <i>dd</i> 1.28     | <i>dd</i> 1.25     | <i>dd</i> 1.18      | <i>dd</i> 1.90     | <i>dd</i> 1.90     |                    |
| 7 $\alpha$        | <i>ddd</i> 2.83    | <i>ddd</i> 2.70    | <i>ddd</i> 2.47    | <i>ddd</i> 2.47    | <i>ddd</i> 2.50     | <i>dd</i> 3.31     | <i>dd</i> 3.31     | <i>ddd</i> 2.72    |
| 8 $\beta$         | <i>dd</i> 4.93     | <i>dd</i> 4.91     | <i>dd</i> 3.67     | <i>dd</i> 3.63     | <i>dd</i> 3.45      | —                  | —                  | <i>d</i> 5.28      |
| 9 $\beta$         | <i>ddd</i> 4.05    | <i>dd</i> 5.51     | <i>dd</i> 5.50     | <i>dd</i> 5.34     | <i>dd</i> 3.95      | <i>d</i> 5.38      | <i>d</i> 5.28      | —                  |
| 10 $\beta$        | <i>m</i> 1.93      | <i>m</i> 1.93      | <i>ddd</i> 2.08    | <i>ddd</i> 2.08    | <i>ddd</i> 1.78     | <i>d</i> (br) 2.39 | <i>d</i> (br) 2.39 | <i>d</i> (br) 2.92 |
| 12-H }<br>12-H' } | <i>s</i> (br) 4.78 | <i>dq</i> 4.81     | <i>s</i> (br) 4.92 | <i>s</i> (br) 4.92 | <i>dq</i> 4.93      | <i>s</i> (br) 5.00 | <i>s</i> (br) 5.00 | <i>dq</i> 4.88     |
| 13-H              |                    | <i>s</i> (br) 4.75 | <i>s</i> (br) 4.86 | <i>s</i> (br) 4.83 | <i>s</i> (br) 4.80  | <i>s</i> (br) 4.87 | <i>s</i> (br) 4.84 | <i>s</i> (br) 4.84 |
| 14-H              | <i>s</i> (br) 1.70 | <i>s</i> (br) 1.68 | <i>s</i> (br) 1.75 | <i>s</i> (br) 1.74 | <i>s</i> (br) 1.75  | <i>s</i> (br) 1.78 | <i>s</i> (br) 1.76 | <i>s</i> (br) 1.77 |
| 15-H              | <i>s</i> 1.06      | <i>s</i> 1.07      | <i>s</i> 1.07      | <i>s</i> 1.06      | <i>s</i> 1.02       | <i>s</i> 1.19      | <i>s</i> 1.17      | <i>s</i> 1.22      |
| OCOR              | <i>d</i> 0.87      | <i>d</i> 0.90      | <i>d</i> 0.89      | <i>d</i> 0.88      | <i>d</i> 0.84       | <i>d</i> 0.99      | <i>d</i> 0.98      | <i>d</i> 0.88      |
|                   | <i>qq</i> 6.05     | <i>s</i> 1.91      | <i>qq</i> 6.10     | <i>d</i> 3.08      | —                   | <i>qq</i> 6.17     | <i>q</i> 5.46      | <i>qq</i> 6.08     |
|                   | <i>dq</i> 1.94     | <i>qq</i> 6.08     | <i>dq</i> 2.02     | <i>d</i> 2.92      | —                   | <i>dq</i> 2.01     | <i>d</i> 3.14      | <i>dq</i> 1.94     |
|                   | <i>dq</i> 1.84     | <i>dq</i> 1.99     | <i>dq</i> 1.86     | <i>q</i> 5.42      | —                   | <i>dq</i> 1.90     | <i>d</i> 3.02      | <i>dq</i> 1.89     |
|                   |                    | <i>dq</i> 1.94     |                    | <i>s</i> (br) 1.74 | —                   |                    | <i>d</i> (br) 1.64 |                    |
|                   |                    |                    |                    | <i>d</i> 1.64      | —                   |                    | <i>s</i> (br) 1.76 |                    |

$J(\text{Hz})$ : 1 $\alpha$ , 1 $\beta$  = 15.5; 1 $\alpha$ , 10 $\beta$  = 7; 1 $\beta$ , 10 $\beta$  = 2; 3 $\alpha$ , 3 $\beta$  = 15.5; 3 $\alpha$ , 4 $\alpha$  = 5; 3 $\beta$ , 4 = 12.5; 4, 15 = 7; 6 $\alpha$ , 6 $\beta$  = 14; 6 $\alpha$ , 7 $\alpha$  = 3; 6 $\beta$ , 7 $\alpha$  = 13; 7 $\alpha$ , 8 $\beta$  = 11; 8 $\beta$ , 9 $\beta$  = 3.5; 9 $\beta$ , 10 $\beta$  = 3; 9 $\beta$ , OH = 2; 12, 13 = 1; Ang: 3', 4' = 7; 3', 5' = 4'; 5' = 1.5.  $\text{COCH}_2\text{CMe} = \text{CHMe}$ : 2', 2' = 15; 4', 5' = 7. bei **46a** und **46b**: 9 $\beta$ , 10 $\beta$  = 5.

Tabelle 15. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **45a** und **45c–45f**

| H            | <b>45a</b>                    | <b>45c</b>                                   | <b>45d</b>                  | <b>45e</b>                    | <b>45f</b>           |
|--------------|-------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------|
| 1α }<br>1β } | m 1.3–1.6                     | m 1.3–1.6                                    | m 1.3–1.6                   | m 1.3–1.6                     | m 1.42<br>d(br) 1.98 |
| 2β           | ddd 4.90                      | ddd 4.07                                     | ddd 4.07                    | ddd 4.06                      | ddd 5.09             |
| 3            | m 1.3–1.6                     | m 1.3–1.6                                    | m 1.3–1.6                   | m 1.3–1.6                     | m 1.42               |
| 4α           |                               | m 1.75                                       | ddq 1.75                    | ddq 1.75                      | ddq 1.71             |
| 6α           | dd 1.60                       | dd 1.65                                      | dd 1.61                     | dd 1.61                       | dd 1.58              |
| 6β           | d(br) 1.88                    | d(br) 1.90                                   | d(br) 1.91                  | dd 1.90                       | dd 1.78              |
| 7α           | ddd 2.54                      | ddd 2.52                                     | ddd 2.52                    | ddd 2.52                      | ddd 2.52             |
| 8β           | dd 4.45                       | dd 4.40                                      | dd 4.42                     | dd 4.43                       | dd 4.22              |
| 9β           | dd 5.21                       | dd 5.19                                      | dd 5.18                     | dd 5.28                       | dd 3.62              |
| 10α          | ddd 2.35                      | ddd 2.39                                     | ddd 2.42                    | ddd 2.44                      | ddd 2.05             |
| 12           | dq 5.05                       | s(br) 5.02                                   | dq 5.04                     | dq 5.08                       | dq 4.84              |
| 12'          | s(br) 4.89                    | s(br) 4.88                                   | s(br) 4.89                  | s(br) 4.92                    | s(br) 4.78           |
| 13           | s(br) 1.82                    | s(br) 1.82                                   | s(br) 1.82                  | s(br) 1.82                    | s(br) 1.79           |
| 14           | s 0.83                        | s 0.81                                       | s 0.08                      | s 0.81                        | s 0.74               |
| 15           | d 0.80                        | d 0.79                                       | d 0.79                      | d 0.80                        | d 0.77               |
| OCOR         | qq 6.13<br>dq 2.00<br>dq 1.90 | s(br) 5.71<br>q(br) 1.91<br>t 1.09<br>d 2.19 | qq 5.73<br>d 2.19<br>d 1.90 | qq 6.15<br>dq 2.04<br>dq 1.91 | —<br>—<br>—          |

*J* (Hz): 1α, 1β = 15; 1α, 2β = 2; 1α, 10α = 3; 1β, 2β = 2; 1β, 10α = 12; 2β, 3α = 2; 2β, 3β = 2; 3α, 4α = 4; 3β, 4α = 12; 4α, 15 = 7; 6α, 6β = 14; 6α, 7α = 7.5; 6β, 7α = 4; 7α, 8β = 4; 8β, 9β = 3; 9β, 10α = 10; 12, 13 = 1.

Tabelle 16. <sup>1</sup>H-NMR-Daten für **48a**, **48b**, **49** und **50**

|              | 48a               |                                   | 48b               |                   | 49                |                                   | 50                                                               |  |
|--------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------|--|
| H            | CDCl <sub>3</sub> | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> 75° | CDCl <sub>3</sub> | CDCl <sub>3</sub> | CDCl <sub>3</sub> | C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> 75° | CDCl <sub>3</sub> /C <sub>6</sub> D <sub>6</sub><br>Aceton 1:2:3 |  |
| 1α           | dd 2.56           | dd 2.30                           | dd 2.73           | dd 2.43           | m 1.45            | m 1.20                            | ddd 1.33                                                         |  |
| 1β           | m 2.2             | m 1.85                            | m 2.2             | m 2.25            |                   |                                   | m 1.5                                                            |  |
| 2α           | —                 | —                                 | —                 | —                 | dddd 4.14         | dddd 3.78                         | ddddd 4.06                                                       |  |
| 3α }<br>3β } | m 2.2             | m 2.05 }<br>m 1.85 }              | m 2.2             | m 2.25            | m 1.45            | m 1.20                            | m 1.5                                                            |  |
| 4β           | m 1.78            | ddq 1.27                          | ddq 1.74          | ddq 1.80          | ddq 1.81          | ddq 1.75                          | ddq 1.87                                                         |  |
| 6α           | dd 1.71           | dd 1.46                           | dd 1.88           | d(br) 2.73        | dd 1.68           | dd 1.63                           | dd 1.66                                                          |  |
| 6β           | dd 1.50           | dd 1.33                           | dd 1.53           | d(br) 2.17        | dd 1.45           | dd 1.40                           | dd 1.48                                                          |  |
| 7α           | ddd 2.46          | ddd 2.23                          | ddd 2.30          | —                 | ddd 2.50          | ddd 2.38                          | ddd 2.50                                                         |  |
| 8β           | dd 3.88           | dd 3.85                           | dd 3.90           | —                 | dd 3.86           | dd 3.96                           | ddd 3.94                                                         |  |
| 9β           | dd 4.83           | dd 4.86                           | dd 3.75           | d 5.49            | dd 4.85           | dd 5.08                           | dd 5.09                                                          |  |
| 10β          | ddd 2.34          | ddd 2.10                          | ddd 2.08          | ddd 2.54          | ddd 2.46          | ddd 2.40                          | ddd 2.57                                                         |  |
| 12           | dq 4.89           | dq 4.87                           | dq 4.96           | s(br) 2.04        | s(br) 4.85        | s(br) 4.85                        | s(br) 4.80                                                       |  |
| 12           | s(br) 4.86        | s(br) 4.85                        | s(br) 4.89        |                   |                   |                                   |                                                                  |  |
| 13           | s(br) 1.76        | s(br) 1.70                        | s(br) 1.77        | s(br) 1.83        | s(br) 1.75        | s(br) 1.75                        | s(br) 1.74                                                       |  |
| 14           | s 1.11            | s 0.87                            | s 1.14            | s 1.02            | s 0.89            | s 0.84                            | s 0.92                                                           |  |
| 15           | d 0.94            | d 0.59                            | d 0.90            | d 1.00            | d 0.79            | d 0.67                            | d 0.76                                                           |  |
| OCOR         | qq 6.20           | qq 5.81                           | —                 | qq 6.14           | qq 6.14           | qq 5.79                           | qq 6.01                                                          |  |
|              | dq 2.06           | dq 1.95                           | —                 | dq 2.02           | dq 2.04           | dq 1.98                           | dq 1.99                                                          |  |
|              | dq 1.92           | dq 1.88                           | —                 | dq 1.92           | dq 1.91           | dq 1.84                           | dq 1.88                                                          |  |
| OH           | s(br) 3.74        | —                                 | —                 | —                 | s(br) 3.70        | —                                 | d 3.83<br>d 3.33                                                 |  |

*J*(Hz): 1α, 1β = 13; 1α, 10β = 13; 1β, 10β = 3; 3α, 4β = 13; 3β, 4α = 4; 6α, 6β = 15; 6α, 7α = 7; 6β, 7α = 11.5; 7α, 8β = 11.5; 8β, 9β = 4; 9β, 10β = 5; 12, 13 = 1; 3', 4' = 7; 3', 5' = 4'; 5' = 1.5; bei **50**: 1α, 2α = 1β, 2α = 2α, 3α = 2α, 3β ~ 2; (2α, OH = 3; 8β, OH = 4 in Aceton).

**48a.** Die Verseifung liefert das Diol **48b** und die Chromsäure/Pyridin-Oxydation unter gleichzeitiger Isomerisierung das Diketon **49**. Obwohl die absolute Konfiguration nicht sicher ist, spricht die gleiche Drehrichtung wie bei **44a** und **44e** für die gleiche Konfiguration an den C-Atomen 7–10. Auch für das aus den gleichen Pflanzen isolierte Diol muß nach den NMR-Daten die analoge Konfiguration **50** angenommen werden (s. Tabelle 16). Die relativen Konfigurationen bei **48a** und **50** folgen jedenfalls eindeutig aus den Doppelresonanz-Messungen.

Die CD-Kurven von **44e** und **48b** sind deutlich verschieden. Bei **44e** beobachtet man zwei negative Maxima bei 270 und 218 nm, während bei **48b** nur das längerwellige Maximum negativ ist und das bei 214 nm positiv. Zur Deutung dieser Unterschiede sind jedoch weitere Vergleichsmessungen mit Substanzen bekannter Konfiguration notwendig.

Die oberirdischen Teile von *E. brevipapposus* enthalten das Lacton **51b** und das Lactol **52a** bzw. **52b**, das nicht rein erhalten werden konnte. Mit Mangandioxid erhält man jedoch daraus das Lacton **51b** und mit Methanol und Säure die Epimeren **52c** und **52d**, die nicht trennbar sind. Erst nach Alanat-Reduktion lassen sich die erhaltenen Alkohole trennen. Das Lacton **51b** ist offensichtlich das Isomere zu dem aus *Senecio velleus* isolierten [3]. Jedoch sind die UV-Maxima deutlich verschieden. Zur Klärung der Konfiguration an C-6 haben wir das Halbacetal mit Alanat reduziert. Nach dem Ansäuern isolierte man so das Furanoeremophilan **54**, das man auch aus **1b** erhält. Somit ist jedoch geklärt, daß die O-Acetat-Gruppe  $\beta$  ständig angeordnet ist. Wahrscheinlich wird **54** über die Zwischenstufe **43** gebildet. Die Konfiguration beim früher beschriebenen Lacton [3] muß demnach geändert werden. Es liegt dort offenbar ein  $6\alpha$ -Acetoxy-lacton vor. Der überraschende Unterschied in den UV-Spektren kann nur dadurch gedeutet werden, daß bedingt durch sterische Behinderung die Planarität des chromophoren Systems bei **51b** beeinflusst wird. Analoge Verbindungen mit einer  $6\beta$ -(2-Methyl-

Tabelle 18.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für **55–58**, 67.5 MHz

|      | 55             | 56             | $\Delta^*$ | 57             | 58             | $\Delta^*$ |
|------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|------------|
| C-1  | <i>d</i> 53.6  | <i>d</i> 50.9  | 1.04       | <i>d</i> 53.8  | <i>d</i> 53.6  | 2.7        |
| C-2  | <i>t</i> 28.4† | <i>t</i> 27.3  | 1.25       | <i>t</i> 25.2† | <i>t</i> 21.3  | 3.6        |
| C-3  | <i>t</i> 24.8  | <i>t</i> 39.2  | 3.46       | <i>t</i> 39.2  | <i>t</i> 41.4  | 8.2        |
| C-4  | <i>s</i> 135.0 | <i>s</i> 63.7  | 10.85      | <i>s</i> 136.3 | <i>s</i> 59.9  | —          |
| C-5  | <i>d</i> 124.5 | <i>d</i> 59.7  | 11.90      | <i>d</i> 121.9 | <i>d</i> 61.7  | —          |
| C-6  | <i>t</i> 29.4† | <i>t</i> 30.3  | 3.13       | <i>t</i> 27.2† | <i>t</i> 27.2  | 8.7        |
| C-7  | <i>t</i> 40.4  | <i>t</i> 39.8  | 1.12       | <i>t</i> 41.7  | <i>t</i> 36.6  | 3.2        |
| C-8  | <i>s</i> 154.3 | <i>s</i> 151.8 | 0.87       | <i>s</i> 149.6 | <i>s</i> 148.5 | 3.5        |
| C-9  | <i>d</i> 48.6  | <i>d</i> 48.8  | 0.94       | <i>d</i> 43.0  | <i>d</i> 42.3  | 2.7        |
| C-10 | <i>t</i> 30.1† | <i>t</i> 29.9  | 0.73       | <i>t</i> 27.3† | <i>t</i> 38.3  | 1.5        |
| C-11 | <i>s</i> 40.0  | <i>s</i> 34.0  | 0.60       | <i>s</i> 38.3  | <i>s</i> 33.0  | 1.9        |
| C-12 | <i>q</i> 30.1  | <i>q</i> 29.9  | 0.26       | <i>q</i> 29.9  | <i>q</i> 29.8  | 0.6        |
| C-13 | <i>q</i> 22.6  | <i>q</i> 21.6  | 0.38       | <i>q</i> 25.4  | <i>q</i> 25.0  | 1.0        |
| C-14 | <i>t</i> 111.8 | <i>t</i> 112.8 | 0.83       | <i>t</i> 112.7 | <i>t</i> 114.5 | 2.9        |
| C-15 | <i>q</i> 16.3  | <i>q</i> 17.0  | 3.42       | <i>q</i> 18.6  | <i>q</i> 18.5  | 10         |

\*  $\Delta$ -Werte nach Zusatz von ca 0.5 Äquivalenten  $\text{Yb}(\text{fod})_3$ . Die Multiplizität bestimmte man durch Offresonance-Spektren.

† Evtl. austauschbar.

acryloyloxy)-Gruppe haben wir aus *E. tysonii* isoliert (**52g** bzw. **52h**). Die NMR-Daten sind in Tabelle 17 wiedergegeben.

Die Wurzeln von *E. brevipapposus* enthalten einen Kohlenwasserstoff, bei dem es sich nach den spektroskopischen Untersuchungen offenbar um das bisher nicht bekannte  $9\beta$ -H-Isomere (**55**) des Caryophyllens handelt. Zur Klärung der Konstitution haben wir **57** in das Monoepoxid **58** übergeführt und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten mit denen von **55** und **56** verglichen. Das Epoxid wurde auch unter Zusatz von Shift-Reagenzien vermessen.

Alle Daten sind gut vereinbar mit der angenommenen Struktur (s. Tabelle 17 und 18), jedoch nicht mit der von

Tabelle 17.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten für **57** und **58**

| 57    | 58<br>( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$ , 2:1)                              | $\Delta^*$                                                                                                                                 |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1-H   | <i>ddd</i> 1.58 ( $J = 11, 8, 3$ )                                               | 0.58                                                                                                                                       |
| 2-H   | $\left\{ \begin{array}{l} m \text{ 1.4} \\ m \text{ 1.44} \end{array} \right.$   | 1.45<br>1.91                                                                                                                               |
| 3-H   | $\left\{ \begin{array}{l} ddd \text{ 2.09} \\ m \text{ 1.3} \end{array} \right.$ | 2.4<br>4.0                                                                                                                                 |
| 5-H   | <i>ddq</i> 5.11 ( $J = 12, 4, 1$ )                                               | <i>dd</i> 2.55 ( $J = 12, 2.5$ )<br>6.73                                                                                                   |
| 6-H   | $\left\{ \begin{array}{l} m \text{ 1.3} \\ m \text{ 1.95} \end{array} \right.$   | 4.0<br>2.5                                                                                                                                 |
| 7-H   | <i>dd(br)</i> 2.48 ( $J = 13, 7$ )                                               | $\left\{ \begin{array}{l} dddd \text{ 1.77} (J = 13, 13, 7, 1) \\ dddd \text{ 2.50} (J = 13, 7, 2, 1) \end{array} \right.$<br>1.44<br>1.28 |
| 9-H   | <i>ddd</i> 2.90 ( $J = 11, 8, 8$ )                                               | <i>ddd</i> 2.91 ( $J = 11, 8, 8$ )<br>1.11                                                                                                 |
| 10-H  |                                                                                  | $\left\{ \begin{array}{l} dd \text{ 1.70} (J = 11, 11) \\ m \text{ 1.95} \end{array} \right.$<br>0.80<br>1.45                              |
| 12-H  | <i>s</i> 0.90                                                                    | <i>s</i> 0.83<br>0.45                                                                                                                      |
| 13-H  | <i>s</i> 1.20                                                                    | <i>s</i> 1.10<br>0.31                                                                                                                      |
| 14-H  | <i>s(br)</i> 4.86                                                                | <i>s(br)</i> 4.93<br>1.32                                                                                                                  |
| 14'-H | <i>s(br)</i> 4.79                                                                | <i>s(br)</i> 4.91<br>1.14                                                                                                                  |
| 15-H  | <i>s(br)</i> 1.53                                                                | <i>s</i> 1.13<br>3.0                                                                                                                       |

\*  $\Delta$ -Werte nach Zusatz von ca 0.5 Äquivalenten  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .

Tabelle 19.  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **64**

|                |              | $\Delta^*$ | $^{13}\text{C}$ |         | $\Delta^*$ |
|----------------|--------------|------------|-----------------|---------|------------|
| 2 $\alpha$ -H  | m 1.07       | 0.54       | C-1             | t 27.3  | 1.5        |
| 2 $\beta$ -H   | m 1.63       | 0.79       | C-2             | t 28.5  | 2.7        |
| 3 $\alpha$ -H  | ddd 2.33     | 1.10       | C-3             | d 56.1  | 4.7        |
| 5 $\beta$ -H   | dddd 1.79    | 1.33       | C-5             | d 52.1  | 3.3        |
| 6 $\alpha$ -H  | m 1.07       | 0.54       | C-6             | d 49.4  | 2.1        |
| 8 $\beta$ -H   | ddd 2.32     | 0.17       | C-7             | t 26.7  | 1.0        |
| 8 $\alpha$ -H  | ddd(br) 1.90 | 0.20       | C-8             | t 35.3  | 0.7        |
| 10 $\alpha$ -H | m 1.60       |            | C-9             | s 150.7 | 0.8        |
| 11-H           | qq 1.53      | 1.11       | C-10            | d 51.9  | 1.6        |
| 12-H           | d 0.88       | 1.24       | C-11            | d 29.7  | 1.9        |
| 13-H           | d 0.74       | 0.54       | C-12            | q 21.8  | 0.7        |
| 14-H           | s 1.82       | 1.49       | C-13            | q 15.7  | 1.5        |
| 15-H           | ddd 4.76     | 0.10       | C-14            | q 28.7  | 4.6        |
| 15'-H          | ddd 4.64     | 0.12       | C-15            | t 103.4 | 0.7        |

$J$  (Hz): 2 $\alpha$ , 3 $\alpha$  = 5; 2 $\beta$ , 3 $\alpha$  = 10; 3 $\alpha$ , 5 $\beta$  = 10; 5 $\beta$ , 6 $\alpha$  = 10; 5 $\beta$ , 10 $\alpha$  = 10; 7 $\alpha$ , 8 $\beta$  = 5; 7 $\beta$ , 8 $\alpha$  = 10; 7 $\alpha$ , 8 $\beta$  = 2; 7 $\beta$ , 8 $\beta$  = 3.5; 8 $\alpha$ , 8 $\beta$  = 14; 11, 12 = 7; 11, 13 = 7; 8 $\beta$ , 15 = 1; 10 $\alpha$ , 15 = 1; 15, 15' = 1.

\*  $\Delta$ -Werte nach Zusatz von ca 0.2 Äquivalenten  $\text{Eu(fod)}_3$ .

Isocaryophyllen [18], da bei einer *cis*-Doppelverbindung im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum eine andere Signallage für die 4-Methylgruppe zu erwarten wäre.

Die für **57** gegenüber **55** unterschiedlichen Signallagen, besonders der C-Atome 3, 8 und 9 sind gut vereinbar mit den aus Dreiding-Modellen beobachtbaren Änderungen der relativen Geometrie des Moleküls. Jedoch kann man aus den  $^{13}\text{C}$ -Daten allein nicht eindeutig die Gesamtstruktur ableiten.

Aus den Wurzeln von *E. pedunculatus* haben wir ein Keton isoliert, dessen Konstitutionsermittlung gewisse Probleme aufwarf, da offensichtlich eine Verbindung mit anomalem Kohlenstoffgerüst vorliegt. Erst nach Einsatz aller NMR-spektroskopischen Möglichkeiten ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ ) läßt sich die Struktur **64** weitgehend sicherstellen. (s. Tabelle 19). **64** ist ein Anhydroderivat des Opopanons, dessen absolute Konfiguration bekannt ist [19], so daß die hier angegebene wahrscheinlich auch die absolute ist. Eine Verbindung (**65**) mit dem gleichen Kohlenstoffgerüst haben wir kürzlich auch aus einer *Senecio*-Art isoliert [17], wo **65** zusammen mit einem Bisabolen-Derivat vorkommt. Aus diesem Grunde ist evtl. die Bildung von Opopanon-Derivaten ausgehend von **59–62** wahrscheinlicher als die früher diskutierte [17], entsprechend sollte die absolute Konfiguration in **65** geändert werden.

Überblickt man die jetzt vorliegenden Ergebnisse über die Inhaltsstoffe von *Euryops*-Arten, so fällt die hohe Konzentration sehr komplexer Furanoeremophilane besonders auf. Als charakteristisch für die Gattung darf man die hohe Zahl von Verbindungen ansehen, die sich von Euryopsin (**1a**) bzw. dem Epoxid **5a** ableiten. Dadurch lassen sich Vertreter dieser Gattung von denen der Nachbargattungen abgrenzen. Ähnlich hohe Konzentrationen an Furanoeremophilanen beobachtet man nur bei *Othonna*-Arten. Hier liegen jedoch in der Regel Verbindungen mit anderem Oxidationsmuster vor, Hauptinhaltsstoffe sind häufig Säuren. Besonders häufig

beobachtet man bei *Euryops*-Arten die von **5a** abgeleiteten Ester vom Typ **25**, die oft in sehr hoher Konzentration vorkommen. Nur wenige Arten enthalten keine Furanoeremophilane, dann jedoch die entsprechenden Eremophilene, die als Vorstufen für die Furane anzusehen sind. In zwei Fällen wurden Hybriden untersucht. Bei *E. pectinatus*  $\times$  *E. chrysanthemoides* findet man praktisch alle Verbindungen der beiden Ursprungsarten, während man bei *E. lateriflorus*  $\times$  *E. imbricatus* nur die Verbindungen der letzten Art findet.

Hinsichtlich der Einteilung in die verschiedenen Sektionen sind die Unterschiede im Muster der Inhaltsstoffe nicht sehr deutlich voneinander abzugrenzen, obwohl gewisse Anhaltspunkte zu erkennen sind, die eventuell jedoch durch unterschiedliche Entwicklungsgrade einzelner Arten schwer erkennbar sind.

## EXPERIMENTELLES

IR. Beckman IR 9,  $\text{CCl}_4$ ; NMR. Bruker WH 270,  $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard (die Zuordnungen wurden durch systematische Doppelresonanz-Experimente sowie z. T. durch Messungen mit  $\text{Eu(fod)}_3$  als Verschiebungsreagenz weiter gestützt); MS. Varian MAT 711 bzw. 311 A, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation. Perkin-Elmer-Polarimeter,  $\text{CHCl}_3$ . Die lufttrockenen grob zerkleinerten Pflanzenteile, die im Februar 1977 in Südafrika gesammelt wurden, extrahierte man bei Raumtemperatur mit  $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt.-St. II), wobei die Blattextrakte zunächst durch Digerieren mit MeOH von gesättigten Kohlenwasserstoffen befreit wurden. Anschließend trennte man die erhaltenen Fraktionen weiter durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol-Gemische. Bei schwer trennbaren Estergemischen mußten die DC-Platten mehrfach entwickelt werden. Z. T. waren jedoch auch so keine völligen Trennungen erreichbar und erst durch partielle Reaktionen ließen sich die Gemische trennen. Bereits bekannte Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR- und IR-Spektren. Die Mengenangaben mußten z. T. aus den NMR-Spektren abgeschätzt werden. In der Tabelle 20 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

6 $\beta$ -Tiglinoyloxy-euryopsin (**1c**). Farbloses Öl, IR:  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1710, 1655; Furan 1560  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  314.188 (4%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$  314.188);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  214 (58); 214  $-\text{CH}_3$  199 (22);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

6 $\beta$ -(2-Methylacryloyloxy)-euryopsin (**1d**). Farbloses Öl, IR:  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1715, 1640; Furan 1565  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  300.173 (5%) (ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3$  300.173);  $-\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  214 (100); 214  $-\text{CH}_3$  199 (61);  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$  69 (63).

6 $\beta$ -Senecioyloxy-euryopsin (**1e**). Farbloses Öl, IR:  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1715, 1650; Furan 1560  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  314.188 (5%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$  314.188);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  214 (55); 214  $-\text{CH}_3$  199 (21);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  (100).  $^1\text{H}$ -NMR: Sen qq 5.76, d 2.20, d 1.92 ( $J = 1.7$ ).

9 $\alpha$ -Hydroxy-6 $\beta$ -angeloyloxy-euryopsin (**4b**). Farbloses, nicht frei von **4d** erhaltenes Öl, IR: OH 3620;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1715, 1645  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  330.183 (1%) (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 (32);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

9 $\alpha$ -Hydroxy-6 $\beta$ -(2-methylacryloyloxy)-euryopsin (**4c**). Farbloses, nicht frei von **4d** erhaltenes Öl, IR: OH 3620;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1715, 1645  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  316.167 (1%) (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 (28);  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$  69 (100).

9 $\alpha$ -Hydroxy-6 $\beta$ -senecioyloxy-euryopsin (**4d**). Farbloses, nicht frei von **4c** erhaltenes Öl, IR: OH 3620;  $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$  1715, 1645  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  330.183 (1%) (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 (35);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100). 20 mg **4b–4d** in 5 ml Ether rührte man 30 min. mit 200 mg  $\text{MnO}_2$ . Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:3) erhielt man 15 mg **6b**, **6d** und **6e** (1:1:1). 20 mg **4b–4d** in 2 ml absol. Ether versetzte man mit

Tabelle 20. Zusammenstellung der untersuchten *Euryops*-Arten mit den isolierten Inhaltsstoffen

| Pflanze und Herbar Nr.                                                    | Wurzeln = W                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Oberirdische Teile = Bl.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>I. Sec. <i>Angustifoliae</i>, S. Moore</b>                             | <b>emend. B. Nord</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <i>Euryops acraeus</i> M. D. Hend.<br>(77/255)                            | 120 g W: 50 mg <b>13c</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:10),<br>5 mg <b>13a</b> , 5 mg <b>13d</b> , 50 mg <b>20a</b> , 50 mg<br><b>14a</b> , 25 mg <b>25e</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:3), 50<br>mg <b>25f</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:1).                                                                                                                                                               | 275 g Bl.: 39 mg <b>30</b> , 30 mg <b>31</b> , 100 mg <b>32</b> ,<br>800 mg <b>13a</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:3), 700 mg<br><b>13b</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:3), 2000 mg <b>14a</b> ,<br>2000 mg <b>14b</b> , 200 mg <b>39</b> .                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <i>E. annae</i> Phill.<br>(77/296)                                        | 35 g W: 100 mg <b>23a</b> , 60 mg <b>23c</b> (Et <sub>2</sub> O–<br>Petrol, 1:3), 60 mg <b>23b</b> , 120 mg <b>19c</b> , <b>19f</b> ,<br><b>19g</b> , <b>19b</b> , <b>19e</b> (ca 1:3:3:2:1) (Et <sub>2</sub> O–<br>Petrol, 1:1), 180 mg <b>6b</b> , <b>6e</b> , <b>6g</b> , <b>6h</b> , (ca<br>1:2:3:3), 15 mg <b>23d</b> .                                                                                     | 90 g Bl.: 100 mg <b>33</b> , 2 mg <b>23a</b> , 20 mg <b>23c</b> ,<br>10 mg <b>23b</b> , 500 mg <b>19c</b> , <b>19b</b> , <b>19f</b> , <b>19g</b> ,<br>(ca 1:1:2:5), 20 mg <i>p</i> -Hydroxyaceto-<br>phenon, 50 mg <b>6b</b> , <b>6e</b> , <b>6g</b> , <b>6h</b> , <b>6i</b> , (ca<br>3:3:2:2:1), 90 mg <b>44a</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol,<br>1:10), 10 mg <b>44b</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:10), 250<br>mg <b>44c</b> , <b>44d</b> , (ca 2:1)                                                  |
| <i>E. brevipapposus</i> M. D. Hend.<br>(77/228)                           | 220 g W: 70 mg <b>57</b> , 30 mg <b>23a</b> , 200 mg<br><b>1b</b> , 200 mg <b>1d</b> , 100 mg <b>1e</b> , 150 mg <b>5d</b> ,<br>40 mg <b>5e</b> , 150 mg <b>5c</b> , 150 mg <b>6d</b> , 150 mg<br><b>6b</b> , 150 mg <b>6e</b> , 300 mg <b>4c</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol,<br>1:1), 250 mg <b>4b</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:1), 200<br>mg <b>4d</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:1), 150 mg <b>23d</b> . | 400 g Bl.: 900 mg <b>34</b> , 200 mg <b>36</b> , 100 mg<br><b>23a</b> , 530 mg <b>1b</b> , <b>1c</b> , <b>1d</b> , (ca 2:5:4) (Et <sub>2</sub> O–<br>Petrol, 1:10), 250 mg <b>5b</b> , <b>5d</b> , <b>5e</b> , (ca<br>2:1:2), 100 mg <b>51b</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:3),<br>500 mg <b>6d</b> , 200 mg <b>6b</b> , <b>6e</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol,<br>1:1), 1100 mg <b>6f</b> , 250 mg <b>23d</b> (Et <sub>2</sub> O–<br>Petrol, 1:1), 200 mg <b>6k</b> , 30 mg <b>52a</b> bzw. <b>52b</b> . |
| <i>E. empetrifolius</i> DC.<br>(77/318)                                   | 25 g W: 50 mg <b>29</b> , 3 mg <b>1b</b> , <b>1c</b> (ca 1:1)<br>100 mg <b>10a</b> , <b>10b</b> , <b>10c</b> , <b>10d</b> (ca 3:2:2:1)<br>(Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:3), 500 mg <b>10e</b> , <b>10f</b> , <b>10g</b> ,<br><b>10h</b> (ca 3:2:1:2)                                                                                                                                                              | 70 g Bl.: 50 mg <b>35a</b> , 1200 mg <b>10a</b> , <b>10b</b><br>(ca 3:2), 400 mg <b>10e</b> , <b>10f</b> , (ca 1:1)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <i>E. floribundus</i> N. E. Br.<br>(77/326)                               | 20 g W: 20 mg <b>29</b> , 5 mg <b>5g</b> , 20 mg <b>5c</b> ,<br>30 mg <b>5d</b> , 10 mg <b>5f</b> , 40 mg <b>25a</b> , 20 mg<br><b>25c</b> , 5 mg <b>20a</b>                                                                                                                                                                                                                                                     | 25 g Bl.: 10 mg <b>34</b> , 10 mg <b>35a</b> , 20 mg <b>5d</b> ,<br><b>5c</b> , <b>5g</b> (ca 4:3:1), 10 mg <b>40a</b> (Et <sub>2</sub> O–<br>Petrol, 1:3), 40 mg <b>19f</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol,<br>1:3), 20 mg <b>40b</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:3), 200<br>mg <b>11d</b> , <b>11a</b> , <b>11c</b> (ca 10:1:2)                                                                                                                                                                            |
| <i>E. umbricatus</i> (Thunb.) DC.<br>(77/314)                             | 7 g W: 3 mg <b>37</b> , 20 mg <b>45a</b> , 6 mg <b>45c</b><br>(Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:1)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 13 g Bl.: 10 mg <b>34</b> , 10 mg <b>35a</b> , 5 mg <b>36</b> ,<br>20 mg <b>45a</b> , 50 mg <b>45d</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:1)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <i>E. lateriflorus</i> (L. f.) DC.<br>(77/297)                            | 17 g W: 60 mg <b>10e</b> , 20 mg <b>9l</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 20 g Bl.: 30 mg <b>35a</b> , 70 mg <b>10e</b> , 50 mg <b>9f</b><br>(Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:1), 200 mg <b>9k</b> (Et <sub>2</sub> O–<br>Petrol, 1:1), 100 mg <b>9l</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol,<br>1:1), 50 mg <b>9i</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:1)                                                                                                                                                                                                                                           |
| <i>E. lateriflorus</i> (L. f.) DC.<br>(Hybride mit <i>E. umbricatus</i> ) | 100 g W: 300 mg <b>45a</b> , 80 mg <b>45b</b> , 20 mg<br><b>45d</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 200 g Bl.: 700 mg <b>45a</b> , 270 mg <b>45b</b> , 30<br>mg <b>45d</b> , 50 mg Quercetin                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <i>E. linifolius</i> (L.) DC. (1c)                                        | 150 g W: 80 mg <b>24</b> , 40 mg <b>23a</b> , 300 mg<br><b>25a</b> , 20 mg <b>25c</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 200 g Bl.: 50 mg <b>25a</b> , 30 mg <b>25c</b> , 250 mg<br><b>20a</b> , 100 mg <b>20b</b> , 500 mg <b>14a</b> , 200 mg<br><b>14c</b> , 100 mg <b>14e</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <i>E. microphyllus</i> (Compt.) B.<br>Nord. (77/313)                      | 8 g W: 3 mg <b>37</b> , 10 mg <b>41a</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 15 g Bl.: 2 mg <b>35a</b> , 15 mg <b>36</b> , 15 mg <b>18a</b> ,<br>10 mg <b>6a</b> , 5 mg <b>41a</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <i>E. multifidus</i> (Thunb.) DC.<br>(77/299)                             | 90 g W: 25 mg <b>5d</b> , <b>5e</b> , <b>5c</b> , <b>5f</b> (ca 3:3:1:1)<br>20 mg <b>8c</b> , <b>8a</b> , <b>8d</b> (ca 2:1:2)                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 23 g Bl.: 5 mg <b>35a</b> , 100 mg <b>5d</b> , <b>5e</b> , <b>5b</b> , (ca<br>3:2:2), 10 mg <b>3</b> , 15 mg <b>18b</b> , <b>18c</b> , <b>18d</b> (ca<br>1:3:1), 50 mg <b>14b</b> , <b>14d</b> , <b>14c</b> (ca 3:1:1)                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <i>E. oligoglossus</i> DC.<br>ssp. <i>oligoglossus</i><br>(77/309)        | 16 g W: 20 mg <b>38</b> , 50 mg <b>5d</b> , <b>5e</b> , <b>5b</b> , <b>5c</b><br>(ca 1:1:3:1), 30 mg <b>25a</b> , <b>25d</b> , <b>25f</b> , <b>25b</b> (ca<br>2:1:2:1), 50 mg <b>8a</b> , <b>8d</b> , <b>8b</b> , <b>8g</b> , <b>8f</b> , <b>8e</b> (ca<br>1:2:2:2:3:1)                                                                                                                                          | 21 g Bl.: 25 mg <b>34</b> , 25 mg <b>35a</b> , 30 mg <b>36</b> ,<br>120 mg <b>41a</b> , <b>41b</b> (ca 2:1) (Et <sub>2</sub> O–Petrol,<br>1:1), 80 mg <b>25a</b> , <b>25d</b> (ca 3:1) 50 mg <b>3</b> ,<br>40 mg <b>22d</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:1), 40 mg<br><b>9a</b> , 40 mg <b>9c</b>                                                                                                                                                                                                        |
| <i>E. rehmannii</i> Compt.<br>(77/324)                                    | 14 g W: 5 mg <b>37</b> , 5 mg <b>23a</b> , 5 mg <b>24</b> , 10<br>mg <b>5c</b> , 10 mg <b>4b</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 14 g Bl.: 3 mg <b>34</b> , 3 mg <b>35a</b> , 25 mg <b>25a</b> ,<br>20 mg <b>22a</b> , <b>22b</b> , <b>22c</b> (ca 3:1:1) (Et <sub>2</sub> O–<br>Petrol, 1:1), 10 mg <b>9c</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <i>E. rupestris</i> (Schltr.) var.<br><i>rupestris</i> (77/323)           | 4 g W: 1 mg <b>5f</b> , 3 mg <b>12a</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 6 g Bl.: 45 mg <b>48a</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:1),<br>15 mg <b>50</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <i>E. spathaceus</i> DC. [1c]                                             | 200 g W: 50 mg <b>1b</b> , 150 mg <b>25a</b> , 20 mg<br><b>25c</b> , 10 mg <b>19d</b> , 20 mg <b>6d</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 500 g Bl.: 100 mg <b>25a</b> , 100 mg <b>17a</b> , <b>17b</b><br>(5:1), 300 mg <b>9m</b> , <b>9f</b> , <b>9h</b> (5:1:1), 30 mg<br><b>21f</b> , <b>21c</b> (ca 2:1), 20 mg <b>14c</b> , 50 mg <b>9a</b> ,<br>30 mg <b>9c</b>                                                                                                                                                                                                                                                                             |

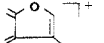
| Pflanze und Herbar Nr.                                                                  | Wurzeln = W                                                                                                                                                                                                                                                       | Oberirdische Teile = Bl.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>E. subcarnosus</i> DC.<br>spp. <i>vulgaris</i> B. Nord.<br>(77/312)                  | 20 g W: 150 mg <b>5d</b> , 20 mg <b>5f</b> 50 mg <b>8c</b> ,<br><b>8d</b> (ca 4:1)                                                                                                                                                                                | 40 g Bl.: 40 mg <b>35a</b> , 900 mg <b>5d</b> , 50 mg<br><b>11c</b> , <b>11d</b> (ca 2:1)                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <i>E. sulcatus</i> (Thunb.)<br>Harv (77/307)                                            | 3 g W: 1 mg <b>5d</b> , 1 mg <b>10a</b> , 10 mg <b>10e</b> ,<br><b>10f</b> , <b>10h</b> (ca 2:1:1)                                                                                                                                                                | 8 g Bl.: 50 mg <b>10e</b> , <b>10h</b> (ca 2:1), 15 mg <b>3</b> ,<br>4 mg <b>42</b> , 5 mg <b>43</b> (AgNO <sub>3</sub> -imprägniertes<br>Si gel (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:1))                                                                                                                                                                                         |
| <i>E. tenuissimus</i> (L.) DC. (1c)                                                     | 200 g W: 5 mg <b>15a</b> , 150 mg <b>25a</b> , 30 mg<br><b>12a</b> , 3 mg <b>20a</b> , 4 mg <b>27</b>                                                                                                                                                             | 300 g Bl.: 100 mg <b>15a</b> , 100 mg <b>15b</b> , 1 g<br><b>25a</b> , 500 mg <b>11d</b> , 20 mg <b>20a</b>                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <i>E. thunbergii</i> B. Nord.<br>(77/322)                                               | 20 g W: 3 mg <b>23a</b> , 15 mg <b>24</b> , 8 mg <b>14a</b>                                                                                                                                                                                                       | 20 g Bl.: 4 mg <b>34</b> , 3 mg <b>23a</b> , 6 mg <b>24</b> ,<br>6 mg Lupenon, 8 mg <b>20a</b> , <b>20b</b> (ca 1:1)                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <i>E. tysonii</i> Phill.<br>(77/120)                                                    | 210 g W: 1100 mg <b>25a</b> , 500 mg <b>25b</b>                                                                                                                                                                                                                   | 400 g Bl.: 10 mg <b>34</b> , 50 mg <b>35a</b> , 60 mg<br><b>5d</b> , <b>5b</b> , <b>5c</b> (ca 1:1:1) (Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:10),<br>40 mg unreines <b>52g</b> bzw. <b>52h</b> (Et <sub>2</sub> O–<br>Petrol, 1:1), 1000 mg <b>19d</b> , 60 mg <b>19c</b> ,<br>200 mg <b>39</b>                                                                                     |
| <i>E. virgineus</i> (L. f.) DC. [1c]                                                    | 250 g W: 1000 mg <b>25a</b> , 30 mg <b>6a</b>                                                                                                                                                                                                                     | 500 g Bl.: 500 mg <b>12e</b> , 30 mg <b>21b</b> , 200 mg<br>Quercetin, 150 mg <b>44f</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| II. Sect. <i>Euryops</i><br><i>E. brevilobus</i> Compt.<br>(77/300)                     | 20 g W: 10 mg <b>5a</b> , 2 mg <b>20a</b> , 2 mg <b>41a</b>                                                                                                                                                                                                       | 20 g Bl.: 10 mg <b>34</b> , 10 mg <b>5f</b> , 3 mg <b>5c</b> ,<br>10 mg <b>41a</b> , 10 mg <b>20a</b> , 40 mg <b>26a</b> (Et <sub>2</sub> O–<br>Petrol, 1:1), 60 mg <b>20e</b>                                                                                                                                                                                            |
| <i>E. othonnoides</i> (DC.)<br>B. Nord. [1b]                                            | 400 g W: 50 mg <b>1b</b> , 500 mg <b>5c</b> , 40 mg <b>5f</b> ,<br>50 mg <b>25a</b> , 20 mg <b>25d</b>                                                                                                                                                            | 100 g Bl.: 30 mg <b>19a</b> , 20 mg <b>19h</b> , 25 mg<br><b>6f</b> , 50 mg <b>14a</b> , <b>14g</b> , <b>14f</b> , 25 mg <b>14e</b> , 10 mg<br><b>9d</b> , 10 mg <b>9e</b>                                                                                                                                                                                                |
| <i>E. pectinatus</i> (L.) Cass.<br>(77/305)                                             | 120 g W: 10 mg <b>29</b> , 600 mg <b>5c</b> , 600 mg<br><b>5f</b> , 50 mg <b>20a</b> , 50 mg <b>12a</b> , 50 mg <b>14a</b>                                                                                                                                        | 200 g Bl.: 30 mg <b>34</b> , 30 mg <b>35a</b> , 400 mg<br><b>5c</b> , 400 mg <b>5f</b> , 200 mg <b>19b</b> , 60 mg <b>19g</b> ,<br>500 mg <b>20a</b> , 100 mg <b>11a</b> , 100 mg <b>11b</b> ,<br>300 mg <b>14a</b> , 100 mg <b>14h</b> (Et <sub>2</sub> O–Petrol,<br>1:1), 100 mg <b>21e</b> , <b>21a</b> (ca 2:1), 120 mg<br><b>20e</b> , 100 mg Quercetin.             |
| <i>E. pectinatus</i> (L.) Cass.<br>× <i>chrysanthemoides</i> (DC.) B. Nord.<br>(77/352) | 110 g W: 25 mg <b>29</b> , 20 mg <b>15a</b> , 80 mg <b>5c</b> ,<br>30 mg <b>5f</b> , 150 mg <b>12a</b> , 20 mg <b>12d</b> , 100 mg<br><b>25a</b>                                                                                                                  | 370 g Bl.: 50 mg <b>29</b> , 25 mg <b>34</b> , 400 mg<br><b>25a</b> , 40 mg <b>21a</b> , 20 mg <b>21e</b> 25 mg <b>35a</b> ,<br>20 mg <b>36</b> , 30 mg <b>15a</b> , 20 mg <b>7a</b> , 40 mg<br><b>5c</b> , 20 mg <b>5f</b> , 40 mg <b>1b</b> , 40 mg <b>12a</b> , 20 mg<br><b>12d</b> , 400 mg <b>11a</b> , <b>11b</b> (ca 3:1), 160 mg<br><b>20a</b> , 70 mg <b>20e</b> |
| <i>E. speciosissimus</i> DC. [1b]                                                       | 5 mg <b>20c</b> , <b>20d</b> (1:1)                                                                                                                                                                                                                                | 100 g Bl.: 100 mg <b>20d</b> , <b>20c</b> (4:1), 50 mg<br><b>14a</b> , <b>14g</b> , <b>14f</b> , 40 mg <b>14e</b> , 30 mg <b>20e</b> ,<br>10 mg <b>20f</b>                                                                                                                                                                                                                |
| <i>E. othonnoides</i> (DC.) B. Nord.<br>(77/308) (junge Stecklinge)                     | 20 g W: 5 mg <b>38</b> , 15 mg <b>1b</b> , 50 mg <b>5c</b> ,<br>5 mg <b>6b</b> , 10 mg <b>5f</b> , 20 mg <b>25a</b> , 2 mg <b>19b</b> , 5<br>mg <b>4b</b> , 3 mg <b>20a</b> , 5 mg <b>8a</b> , 3 mg <b>19i</b><br>(Et <sub>2</sub> O–Petrol, 1:1), 3 mg <b>6c</b> | 22 g Bl.: 10 mg <b>35a</b> , 15 mg <b>5f</b> , 25 mg<br><b>19a</b> , 50 mg <b>14e</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <i>E. wagneri</i> Compt.<br>(77/317)                                                    | 200 g W: 30 mg <b>29</b> , 300 mg <b>25a</b> , 300 mg<br><b>25c</b>                                                                                                                                                                                               | 200 g Bl.: 20 mg <b>29</b> , 150 mg <b>25a</b> , 150 mg<br><b>25c</b> , 30 mg <b>6b</b> , 45 mg <b>21a</b> , 60 mg <b>21g</b>                                                                                                                                                                                                                                             |
| III. Sect. <i>Chrysops</i> B. Nord.<br><i>E. abrotanifolius</i> DC. [1b]                | 800 g W: 3000 mg <b>25a</b> , 25 mg <b>25c</b> , 200<br>mg <b>20a</b>                                                                                                                                                                                             | 1600 g Bl.: 20 mg <b>15a</b> , 25 mg <b>5c</b> , 200 mg<br><b>20a</b> , 50 mg <b>11a</b> , 30 mg <b>11b</b> , 20 mg <b>6c</b> ,<br>20 mg <b>14a</b> , 50 mg <b>6b</b> , 15 mg <b>19e</b> , <b>19g</b><br>(1:1)                                                                                                                                                            |
| <i>E. evansii</i> Schltr.<br>(77/284)                                                   | 265 g W: 150 mg <b>2</b> , 2000 mg <b>5e</b> , <b>5b</b> , <b>5f</b> ,<br>(1:1:2), 200 mg <b>19a</b> , 40 mg <b>6a</b> , 50 mg <b>39</b>                                                                                                                          | 570 g Bl.: 2500 mg <b>5e</b> , <b>5b</b> , <b>5c</b> (ca 1:1:1),<br>1200 mg <b>14e</b> , <b>14d</b> , <b>14b</b> (ca 3:2:1), 300 mg<br>Quercetin                                                                                                                                                                                                                          |
| <i>E. linearis</i> Harv.<br>(77/303)                                                    | 100 g W: 10 mg <b>29</b> , 40 mg <b>12a</b> , <b>12b</b> , <b>12c</b><br>(ca 6:1:2), 10 mg <b>20a</b>                                                                                                                                                             | 55 g Bl.: 10 mg <b>33</b> , 10 mg <b>35a</b> , 30 mg <b>15a</b> ,<br>10 mg <b>12a</b> , 10 mg <b>12b</b> , 10 mg <b>11a</b> , 20 mg<br><b>11d</b> , 50 mg <b>20a</b> , 70 mg <b>20e</b>                                                                                                                                                                                   |

| Pflanze und Herbar Nr.                                                                 | Wurzeln = W                                                                                                            | Oberirdische Teile = Bl.                                                                                                                                                                                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>E. pedunculatus</i> N. E. Br.<br>(77/57)                                            | 175 g W: 10 mg <b>29</b> , 50 mg <b>20a</b> , 150 mg <b>25a</b>                                                        | 170 g Bl.: 500 mg <b>34</b> , 60 mg <b>64</b> (Et <sub>2</sub> O-Petrol, 1:10), 20 mg <b>66</b> , 10 mg <b>7c</b> , <b>7b</b> (ca 1:1), 10 mg <b>10a</b> , 90 mg <b>10e</b> , 30 mg <b>13a</b> , <b>13d</b> , <b>13e</b> (1:1:4) |
| <i>E. transvaalensis</i> Klatt. ssp. <i>setilobus</i> (N. E. Br.) B. Nord.<br>(77/180) | 130 g W: 40 mg <b>29</b> , 250 mg <b>25a</b> , 250 mg <b>25d</b>                                                       | 80 g Bl.:                                                                                                                                                                                                                        |
| <i>E. trilobus</i> Harv.<br>(77/301)                                                   | 26 g W: 20 mg <b>5c</b> , 20 mg <b>20a</b>                                                                             | 37 g Bl.: 10 mg <b>34</b> , 10 mg <b>35a</b> , 5 mg <b>5c</b> , 10 mg <b>5f</b> , 30 mg <b>14a</b> , 5 mg <b>14b</b> , 20 mg <b>20a</b>                                                                                          |
| IV. Sect. <i>Brachypus</i> B. Nord. sec. nov.                                          |                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                  |
| <i>E. galpinii</i> Bol.<br>(77/311)                                                    | 24 g W.: 20 mg <b>1a</b> , 15 mg <b>20a</b>                                                                            | 45 g Bl.: 15 mg <b>51a</b> , 800 mg <b>18a</b> , 1000 mg <b>6a</b> , 120 mg Quercetin                                                                                                                                            |
| V. Sect. <i>Psilostemum</i> (DC.) B. Nord. comb. nov.                                  |                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                  |
| <i>E. chrysanthemoides</i> (1c)                                                        | 500 g W: 50 mg <b>15a</b> , 200 mg <b>12a</b> , 30 mg <b>20a</b>                                                       | 300 g Bl.: 100 mg <b>15a</b> , 200 mg <b>12a</b> , 50 mg <b>20a</b> , 30 mg <b>12b</b>                                                                                                                                           |
| <i>E. hebecarpus</i> (DC.) B. Nord. (1c)                                               | 500 g W: 20 mg <b>15a</b> , 400 mg <b>12a</b> , 50 mg <b>12d</b> , 25 mg <b>6a</b> , 5 mg <b>20a</b> , 6 mg <b>21a</b> | 1000 g Bl.: 300 mg <b>15a</b> , <b>15b</b> (2:1), 3000 mg <b>12a</b> , <b>12b</b> , <b>11d</b> , <b>21f</b> , 5 mg <b>16</b>                                                                                                     |

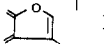
20 mg LiAlH<sub>4</sub>. Nach 5 min. zersetzte man mit konz NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und erhielt nach DC (Et<sub>2</sub>O-Petrol, 1:1) 10 mg **4a**, farblose Kristalle, Schmp. ca 70° (Zers.). IR: OH 3600, 3420 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 248.141 (78%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> 248.141); -CH<sub>3</sub> 235 (35); -H<sub>2</sub>O 230 (100).

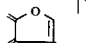
1β,10β-Epoxy-6β-tiglinoyloxy furanoeremophilan (**5b**). Farbloses, nicht frei von **5d** und **5e** erhaltenes Öl, IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1645 cm<sup>-1</sup>. MS: m<sup>+</sup> m/e 330.183 (4%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> 330.183); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 230 (84); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100).

6β-Tiglinoyloxy-euryopsin-9-on (**6i**). Nicht völlig rein erhaltenes farbloses Öl, IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1720; α-Furanketon 1685 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 328.167 (4%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> 328.167); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 228 (64); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100). <sup>1</sup>H-NMR: s **6a-6h**, O Tigt: qq 6.99 (J = 7,1), d(br) 1.88, s(br) 1.85.

3β-Angeloyloxy-euryopsin (**7a**). Farbloses Öl, IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1710, 1645 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 314.188 (18%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> 314.188); 214 -CH<sub>3</sub> 199 (68);  108 (61); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 214 (100); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (42).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+23.5} \frac{578}{+25.5} \frac{546}{+29.5} \frac{436 \text{ nm}}{+55.7^\circ} \quad (c = 0.6)$$

3β-(3-Methyl-pent-2-enoyloxy)-euryopsin (**7b**). Farbloses Öl, IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 328.204 (14%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> 328.204); -RCO<sub>2</sub>H 214 (100), 214 -CH<sub>3</sub> 199 (57);  108 (68); C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CO<sup>+</sup> 97 (44).

3β-(3-Methyl-pentanoyloxy)-euryopsin (**7c**). Farbloses, nicht frei von **7b** erhaltenes Öl, IR: CO<sub>2</sub>R 1735; Furan 1545 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 330.219 (12%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> 330.219); -RCO<sub>2</sub>H 214 (100); 214 -CH<sub>3</sub> 199 (62);  108 (90); C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>CO<sup>+</sup> 99 (22).

9α-Hydroxy-6β-angeloyloxy-bzw.-seneciolyloxy-1β,11β-epoxy-furanoeremophilan (**8a** und **8d**). Nicht getrenntes, farbloses Öl, IR: OH 3600; C=CCO<sub>2</sub>R 1715, 1640 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 346.178 (1%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> 346.178); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 246 (11); 246 -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 189 (90); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100).

9α-Hydroxy-6β-tiglinoyloxy-bzw.-(3-methylpent-3t-enoyloxy)-1β,10β-epoxy-furanoeremophilan (**8b** und **8g**). Farbloses, nicht getrenntes Öl, IR: OH 3600; C=CCO<sub>2</sub>R 1715, 1640 cm<sup>-1</sup>.

MS: M<sup>+</sup> m/e 360.194 (1%) und 346.178 (2%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> 360.194 und für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> 346.178); -RCO<sub>2</sub>H 246 (12); 246 -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 189 (90); C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CO<sup>+</sup> 97 (62); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100).

9α-Hydroxy-6β-(2-methylacryloyloxy)-1β,10β-epoxy-furanoeremophilan (**8c**). Farbloses Öl, IR: OH 3600; C=CCO<sub>2</sub>R 1715, 1635 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 332.162 (2%) (ber. für C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> 332.162); -H<sub>2</sub>O 314 (3); -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H 246 (10); 246 -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 189 (100); C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup> 69 (73).

9α, Hydroxy-6β-isobutyryloxy- bzw. -isovaleryloxy-1β,10β-epoxy-furanoeremophilan (**8e** und **8f**). Farbloses, nicht getrenntes Öl, IR: OH 3600; CO<sub>2</sub>R 1735 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 348.194 (1%) und 334.179 (1%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> 348.194 und für C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> 334.179); -RCO<sub>2</sub>H 246 (24); 246 -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 189 (100); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 85 (72); C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 71 (48).

3β-Hydroxy-6β-(2-methyl-2,3-epoxy-butyryloxy)-euryopsin-9-on (**9b**). Farblose Kristalle aus Et<sub>2</sub>O-Petrol, Schmp. 151.5°, IR: OH 3620; CO<sub>2</sub>R 1740; C=C-C=O 1685, 1640 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 360.157 (2%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> 360.157); -RCO<sub>2</sub>H 244 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+8.7} \frac{578}{+9.7} \frac{546}{+11.0} \frac{436 \text{ nm}}{+36.4^\circ} \quad (c = 0.39)$$

3β-Angeloyloxy-6β-isobutyryloxy-euryopsin-9-on (**9i**). Farbloses, nicht frei von **9h** erhaltenes Öl, IR: CO<sub>2</sub>R 1740; C=CCO<sub>2</sub>R 1715; Furanketon 1680, 1535; C=C 1635 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 414.204 (1%) (ber. für C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> 414.204); -O=C=CMe<sub>2</sub> 344 (3); -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H 326 (1); 344 -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-CO<sub>2</sub>H 244 (27); 326 -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 226 (84); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100); C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup> 71 (31).

3β,6β-Dipropionyloxy-euryopsin-9-on (**9k**). Zähes, farbloses Öl, IR: CO<sub>2</sub>R 1740; Furanketon 1680, 1535; C=C 1640 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 374.173 (4%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> 374.173); -O=C=CHMe 318 (8); -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H 300 (4); 318 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-CO<sub>2</sub>H 244 (25); 300 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H 226 (100); C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup> 57 (63).

3β-Angeloyloxy-6β-propionyloxy-euryopsin-9-on (**9l**). Farbloses, zähes Öl, IR: CO<sub>2</sub>R 1745; C=CCO<sub>2</sub>R 1715; Furanketon 1680, 1535; C=C 1635 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 400.189 (0.5%) (ber. für C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> 400.189); -O=C=CHMe<sub>2</sub> 344 (8); -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-CO<sub>2</sub>H 326 (0.5); 344 -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 244 (19); 326 -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 226 (100); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (77); C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup> 57 (55).

3β-Acetoxy-6β-angeloyloxy-euryopsin (**10a**) Farbloses Öl,



IR: OAc 1735, 1250; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650; Furan 1565 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 372.194 (0.6%) (ber. für C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> 372.194); -Keten 330 (0.8); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 272 (15); 330 -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 230 (21); 272 -AcOH 212 (19); 212 -CH<sub>3</sub> 197 (12); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100).

3β-Acetoxy-6β-tiglinoyloxy-euryopsin (10b). Farbloses Öl, IR: OAc 1740, 1250; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 372.194 (1%) (ber. für C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> 372.194); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 272 (18); 272 -AcOH 212 (21); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100).

3β-Acetoxy-6β-seneciolyloxy-bzw.-(3-methyl-pent-2-enoyloxy)-euryopsin (10c, 10d). Farbloses, nicht völlig trennbares Öl, IR: OAc 1735, 1250; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650; Furan 1565 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 386.209 (0.2%) 372.194 (0.5%) (ber. für C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub> 386.209 und für C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> 372.194); C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CO<sup>+</sup> 97 (30); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100).

3β-Hydroxy-6β-angeloyloxy-euryopsin (10e). Farbloses Öl, IR: OH 3630; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650; Furan 1570 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 330.183 (2%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> 330.183); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 230 (52); 230 -H<sub>2</sub>O 212 (15); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100).

3β-Hydroxy-6β-tiglinoyloxy-euryopsin (10f). Farbloses Öl, IR: OH 3620; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650; MS: M<sup>+</sup> m/e 330.183 (2%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> 330.183); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 230 (48); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100).

3β-Hydroxy-6β-seneciolyloxy-bzw.-(3-methyl-pent-2-enoyloxy) (10g, 10h). Farbloses, nicht völlig trennbares Öl, IR: OH 3630; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650; Furan 1670 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 344.199 (2%) und 330.183 (3%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> 344.199 und für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> 330.183); C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CO<sup>+</sup> 97 (48); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100). Je 10 mg 10a-10d bzw. 10e-10h in 2 ml absol. Et<sub>2</sub>O versetzt man mit 30 mg LiAlH<sub>4</sub>. Nach DC (Et<sub>2</sub>O) erhielt man ca 5 mg 10i, farblose Kristalle aus THF/PE, Schmp. 231°. IR: (CHCl<sub>3</sub>): OH 3600; C=C 1620; Furan 1565 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 248.141 (100%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> 248.141); -H<sub>2</sub>O 230 (67); 230 -CH<sub>3</sub> 215 (41); 230 -H<sub>2</sub>O 212 (20); 212 -CH<sub>3</sub> 197 (37).

4α-Hydroxy-6β-(2-methylacryloyloxy)-1β, 10β-epoxy-furanoeremophilan (11e). Farbloses, nicht völlig frei von 11a erhaltenes Öl, IR: OH 3560; C=CCO<sub>2</sub>R 1715, 1650 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 332.162 (11%) (ber. für C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> 332.162); -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H 246 (42); -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O 188 (100); C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup> 69 (66).

3α-Angeloyloxy-1β, 10β-epoxy-furanoeremophilan (13a). Farbloses Öl, IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1710, 1655 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 330.183 (17%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> 330.183); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 230 (24); 230 -CH<sub>3</sub> 215 (10); 215 -C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> 162 (80); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100); 83 -CO 55 (92).

3α-Tiglinoyloxy-1β, 10β-epoxy-furanoeremophilan (13b). Farbloses Öl, IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1710, 1655 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 330.183 (15%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> 330.183); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 230 (18); 230 -CH<sub>3</sub> 215 (8); 215 -C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> 162 (90); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100); 83 -CO 55 (95).

3α-(3-Methyl-pent-2-enoyloxy)-1β, 10β-epoxy-furanoeremophilan (13c, 13d). Nicht frei von 13a erhaltenes farbloses Öl, IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1710, 1650 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 344.199 (13%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> 344.199); -C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CO<sub>2</sub>H 230 (82); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>OCO<sup>+</sup> 79 (100).

3α-Hydroxy-6β-(3-methylpentanoyloxy)-1β, 10β-epoxy-furanoeremophilan (13e). Farbloses Öl, IR: OH 3620; CO<sub>2</sub>R 1735; Furan 1545 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 362.209 (11%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub> 362.209); -RCO<sub>2</sub>H 244 (100); C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>CO<sup>+</sup> 99 (71).

6β-(2,3-Epoxy-2-methylbutyryloxy)-1β, 10β-epoxy-furanoeremophil-9-on (14h). Farblose Kristalle aus Et<sub>2</sub>O-Petrol, Schmp. 213°. IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1720; Furanketon 1700, 1540 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 360.157 (2%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> 360.157); -RCO<sub>2</sub>H 244 (11); C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+19.5} \quad \frac{578}{+19.5} \quad \frac{546}{+22.1} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+42.1^\circ} \quad (c = 0.19)$$

6β-Isobutyryloxy 10β-H-furanoeremophil-9-on (18e). Farbloses Öl, IR: CO<sub>2</sub>R 1737; Furanketon 1680, 1540 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 318.183 (14%) (ber. für C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> 318.183); -Me<sub>2</sub>C=C=O 248 (92); -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 230 (37); 230 -CH<sub>3</sub> 215 (11); Me<sub>2</sub>CHCO<sup>+</sup> 71 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-95.0} \quad \frac{578}{-100.2} \quad \frac{456}{-116.2} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-224.3^\circ} \quad (c = 1.45)$$

6β-Tiglinoyloxy-bzw.-(2-methylacryloyloxy)-bzw.-seneciolyloxy-10β-H-furanoeremophil-9-on (18b-18d). Farbloses, nicht trennbares öliges Gemisch, IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1730; Furanketon 1695 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 330.183 (4%) und 316.167 (9%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> 330.183 und für C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> 316.167); -RCO<sub>2</sub>H 230 (72); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100); C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup> 69 (81).

6β-Tiglinoyloxy-10β-H-furanoeremophil-9-on (19c). Farbloses Öl, IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650; Furanketon 1690, 1540 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 330.183 (5%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> 330.183); -H<sub>2</sub>C=CH-C (Me)=C=O 248 (100); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (82).

NMR: >CHO Tigl s 6.41 (1); qq 7.00 (1) (J = 7,1); dq 1.91 (3) (J = 1,1), dq 1.86 (3) (J = 7,1); 13-H d 1.81 (3) (J = 1); 14-H s 0.96 (3) 15-H d 0.84 (3) (J = 7); 12-H s(br) 7.33; 10-H dd 2.42 (1) (J = 12,4).

6β-(2-Methyl-2,3-epoxy-butyryloxy)-10α-H-furanoeremophil-9-on (19i). Farbloses Öl, IR: COOR 1730; >C=O 1685 cm<sup>-1</sup>.

MS: M<sup>+</sup> m/e 346.178 (4%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> 346.178); -RCO<sub>2</sub>H 230 (14); C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 43 (100).

4α-Hydroxy-6β-isovaleryloxy-10α-H-furanoeremophil-9-on (21e). Farblose Kristalle aus Et<sub>2</sub>O-Petrol, Schmp. 153°. IR: OH 3530 (brückengebunden), C=CCO<sub>2</sub>R 1720; Furanketon 1680, 1545 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 348.194 (7%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> 348.194).

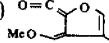
4α-Hydroxy-6β-(2-methyl-2,3-epoxybutyryloxy)-10α-H-furanoeremophil-9-on (21g). Farblose Kristalle aus Et<sub>2</sub>O-Petrol, Schmp. 193°. IR: (CHCl<sub>3</sub>): OH 3620; CO<sub>2</sub>R 1745; Furanketon 1680, 1540 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 362.173 (5%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> 362.173); -H<sub>2</sub>O 344 (2); -RCO<sub>2</sub>H 246 (39); 246 -MeCOMe (McLafferty) 188 (46); 246 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COMe 175 (100); 246 -H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>COMe (McLafferty) 162 (93).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-58.1} \quad \frac{578}{-61.5} \quad \frac{546}{-72.1} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-275.6^\circ} \quad (c = 0.52)$$

3β-(2-Methylacryloyloxy)-6β-angeloyloxy-bzw.-tiglinoyloxy-bzw.-(2-methylacryloyloxy)-10α-H-furanoeremophil-9-on (22a-22c). Nicht getrenntes farbloses Öl, IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650; Furanketon 1685, 1545 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 414.204 (1.5%) und 400.189 (2%) (ber. für C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> 414.104 und für C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> 400.189); -RCO<sub>2</sub>H 328 (6) und 314 (19) 328 bzw. 314 -OCOR 245 (23); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (95); C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup> 69 (100).

3β-Acetoxy-6β-(2,3-epoxy-2-methylbutyryloxy)-10α-H-furanoeremophil-9-on (22d). Zähes, farbloses Öl, IR: CO<sub>2</sub>R, OAc 1747, 1245; Furanketon 1700, 1540 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 404.183 (6%) (ber. für C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub> 404.183); -AcOH 344 (7); -RCO<sub>2</sub>H 288 (14); MeCO<sup>+</sup> 43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-10.2} \quad \frac{578}{-11.3} \quad \frac{546}{-14.4} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-47.2^\circ} \quad (c = 1.27)$$

10 mg 22d in 2 ml MeOH erwärmte man 1 min mit 50 mg KOH in 0.5 ml H<sub>2</sub>O auf 60°. Nach DC (Et<sub>2</sub>O-Petrol, 1:3) erhielt man 5 mg 22e, farbloses Öl, IR: OAc 1740, 1250; Furanketon 1687, 1540 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 320.162 (44%) (ber. für C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> 320.162); -MeOH 288 (3); -AcOH 260 (3); 260 -MeOH 218 (57)  152 (100); MeCO<sup>+</sup> 43 (24).

Cacalolacetat (23c). Farblose Kristalle aus Petrol, Schmp. 105°. UV (Et<sub>2</sub>O) λ<sub>max</sub> 291, 279, 255, 214 nm (ε = 2300, 2710, 14250, 35800) IR: PhOAc 1770, 1200 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 272.141 (22%) (ber. für C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> 272.121); -H<sub>2</sub>C=C=O 230 (100); 230 -CH<sub>3</sub> 215 (83).

13-Hydroxy-cacalolmethylether (23d). Farbloses Öl, IR: OH 3620; Aromat 1618, 1600, 1560 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 260.141 (100%) (ber. für C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> 260.141); -CH<sub>3</sub> 245 (82).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+21.4} \quad \frac{578}{+23.1} \quad \frac{546}{+27.2} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+58.6^\circ} \quad (c = 0.6)$$

30 mg nicht völlig reines 23d erwärmte man 30 min mit 1 ml

Acetanhydrid auf 70°. Nach Eindampfen im Vakuum und DC (Et<sub>2</sub>O-Petrol, 1:10) erhielt man 22 mg **23e**, das in 2 ml MeOH und 50 mg KOH in 0.3 ml Wasser 3 min auf 70° erwärmt wurde. Nach DC (Et<sub>2</sub>O-Petrol, 1:3) des Reaktionsproduktes erhielt man 15 mg **23d**.

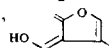
**10β-Hydroxy-1α-(3-methylpent-2-en-2-yl)-10β-eremophilan (25b)**. Farbloses, nicht trennbares Öl. IR: OH 3600; C=CCO<sub>2</sub>R 1718, 1640 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 332.199 (12%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> 332.199); -H<sub>2</sub>O 314 (24); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 232 (16);



O Tgl. 6.94, d(br) 1.87, s(br) 1.83.

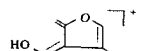
**10β-Hydroxy-1α-(3-methylpent-2-en-2-yl)-2c-enyloxy-furano-eremophilan (25e, 25f)**. Farbloses, nicht trennbares Öl. IR: OH 3600; C=CCO<sub>2</sub>R 1705, 1645 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 346.214 (1%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> 346.214); -H<sub>2</sub>O 328 (3); C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CO<sup>+</sup> 97 (100).

**1α-Angeloyloxy-6β-acetoxy-10β-hydroxyfuraneremophilan (26a)**. Farbloses Öl. IR: OH 3590; OAc 1750, 1225; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1655 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 390.204 (4%) (ber. für C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> 390.204); -H<sub>2</sub>O 372 (8); -AcOH 330 (12); 330 -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 230 (20);



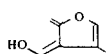
$$[\alpha]_{24}^D = \frac{589}{-47.2} \quad \frac{578}{-49.5} \quad \frac{546}{-56.9} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-102.8} \quad (c = 3.3)$$

10 mg **26a** in 2 ml MeOH erwärmte man 1 min mit 0.5 ml 2 N KOH auf 60°. Nach DC (Et<sub>2</sub>O-Petrol, 1:1) erhielt man 2 mg **26b**, farbloses Öl. IR: OH 3620; C=CCO<sub>2</sub>R 1725, 1655 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 348.194 (10%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> 348.194); -H<sub>2</sub>O 330 (11); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 248 (17); 248 -H<sub>2</sub>O 230 (40);



2 ml absol. Et<sub>2</sub>O versetzte man mit 50 mg LiAlH<sub>4</sub>. Nach 5 min wurde mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgeschüttelt. Man erhielt 12 mg farblose Kristalle aus Et<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Schmp. 198° (**26c**). IR: OH 3600 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 266.152 (12%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> 266.152); -H<sub>2</sub>O 248 (8);

248 -H<sub>2</sub>O 230 (6);



**3β-(2-Methylacryloyloxy)-bicyclogermacren (35b)**. Farbloses Öl. IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1640 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 288.209 (3%) (ber. für C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> 288.209); -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H 202 (6); C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CO<sup>+</sup> 69 (100).

**4-Methoxybenzoesäurebenzylester (40a)**. Farbloses Öl. IR: CO<sub>2</sub>R 1720; Aromat 1610, 1515 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 242.094 (22%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> 242.094; MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup> 135 (110), C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 91 (61)).

**4-Methoxybenzoesäure-(4'-methoxybenzyl)-ester (40b)**. Farbloses Öl. IR: CO<sub>2</sub>R 1720; Aromat 1610, 1516 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 272.105 (18%) (ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> 272.105); MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup> 135 (27); MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> 121 (100).

**3α-(3-Methylpent-2-enyloxy)-9α-hydroxy-eremophil-8-on-11(12)-en (41b)**. Farbloses Öl. IR: OH 3490; C=CCO<sub>2</sub>R, >C=O 1710, 1650 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 348.230 (8%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> 348.230); -C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CO<sub>2</sub>H 234 (18); 234 -H<sub>2</sub>O 216 (5); C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CO<sup>+</sup> 96 (100).

**4,15-Dehydro-11-hydroxy-10β-H-eremophilan (43)**. Farbloses Öl. IR: OH 3630; C=CH<sub>2</sub> 3085, 1645, 890 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 222.198 (5%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O 222.198); -H<sub>2</sub>O 204 (12); (12):204 -CH<sub>3</sub> 189 (9); -Me<sub>2</sub>CO 164 (32); 164 -CH<sub>3</sub> 149 (41); Me<sub>2</sub>C=OH<sup>+</sup> 59 (100).

$$[\alpha]_{24}^D = \frac{589}{+33.1} \quad \frac{578}{+35.3} \quad \frac{546}{+39.1} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+65.3} \quad (c = 0.32)$$

**8α-Angeloyloxy-9α-hydroxy-2-oxo-10β-H-eremophil-11 (12)-en (44a)**. Farbloses Öl. IR: OH 3620; >C=O 1725; C=CCO<sub>2</sub>R

1720, 1650; C=CH<sub>2</sub> 3090, 1610, 900 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 334.214 (12%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> 334.214); -H<sub>2</sub>O 316 (2); -AngOH 234 (24); Ang<sup>+</sup> 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^D = \frac{589}{+37} \quad \frac{578}{+39} \quad \frac{546}{+44} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+76} \quad (c = 2.8)$$

20 mg **44a** in 1 ml MeOH erwärmte man 10 min mit 100 mg KOH in 0.5 ml H<sub>2</sub>O. Der Neutralteil ergab nach DC (Et<sub>2</sub>O-Petrol, 3:1) 12 mg **44e**, identisch mit dem früher beschriebenen Diol (**1c**). 20 mg **44a** in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> rührte man 6 hr mit 100 mg Py-Chromsäure. Nach DC (Et<sub>2</sub>O-Petrol, 1:1) erhielt man 14 mg **47**, farbloses Öl. IR: >C=O 1730; C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650; C=CH<sub>2</sub> 3090, 900 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 332.199 (22%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> 332.199); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub><sup>+</sup> 233 (15); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 232 (7); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100).

**9α-Acetoxy-8α-angeloyloxy-2-oxo-10β-H-eremophil-11, (12)-en (44b)**. Farbloses, nicht völlig frei von **44a** erhaltenes Öl. IR: OAc 1750; >C=O, C=CO<sub>2</sub>R 1720, 1659; C=CH<sub>2</sub> 3090, 900 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 376.225 (4%) (ber. für C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub> 376.225); AcOH 316 (25); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 276 (42); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100).

**9α-Angeloyloxy-8α-hydroxy-2-oxo-10β-H-eremophil-11(12)-en (44c)**. Farbloses Öl. IR: OH 3520; >C=O 1725; C=CCO<sub>2</sub>R 1725, 1650 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 334.214 (18%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> 334.214); -H<sub>2</sub>O 316 (2); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub><sup>+</sup> 235 (28); -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 234 (22); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100).

**9α-(3-Methylpent-3-enyloxy)-8α-hydroxy-2-oxo-10β-H-eremophil-11, (12)-en (44d)**. Farbloses Öl, nicht frei von **44c**. IR: OH 3520; CO<sub>2</sub>R 1730; >C=O 1725 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 348.230 (35%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> 348.230); -C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CO<sub>2</sub><sup>+</sup> 235 (60); -C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CO<sub>2</sub>H 234 (25); C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CO<sup>+</sup> 97 (25); 97 -CO 69 (100). 20 mg **44c** und **44d** in 2 ml MeOH erwärmte man 2 min mit 50 mg KOH in 0.5 ml H<sub>2</sub>O. Der Neutralteil liefert in ca 70-proz. Ausb. das Diol **44e**, die sauren Anteile nach Veresterung 3-Methylpent-3-en-säuremethylester. <sup>1</sup>H-NMR: s 3.68 (3H); s 3.06 (2H); q 5.44 (1H) (J = 7); d(br) 1.62 (3H) (J = 7); s(br) 1.77 (3H). 20 mg **44c** und **44d** in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> rührte man 12 hr mit 100 mg Py-Chromsäure. Nach DC erhielt man 15 mg eines nicht trennbaren Gemisches von **46a** und **46b**, farbloses Öl. IR: >C=O, CO<sub>2</sub>R 1735; C=CCO<sub>2</sub>R 1735, 1645, 895 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 346.214 (3%) und 332.199 (4%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> 346.214 und für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> 332.199); -RCO<sub>2</sub><sup>+</sup> 233 (6); -RCO<sub>2</sub>H 232 (5); C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CO 97 (19); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO 83 (100).

**Lateriflorol-9-(2-methylpent-2-en-2-yl)-enoat (45c)**. Nicht frei von **45a** erhaltenes, zähes Öl. IR: OH 3600, C=CCO<sub>2</sub>R 1715, 1650 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 350.246 (0.5%) (ber. für C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> 350.246); -H<sub>2</sub>O 332 (1); -C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H 236 (12); C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>CO<sup>+</sup> 97 (100).

**2-Dehydro-europetrol-9-angelicat (48a)**. Farbloses Öl. IR: OH (brückengebunden) 3457; >C=O 1722; C=CCO<sub>2</sub>R 1705, 1650; C=CH<sub>2</sub> 3080, 895 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 334.214 (2%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> 334.214); -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H 234 (8); 234 -CH<sub>3</sub> 219 (2); 234 -H<sub>2</sub>O 216 (2); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^D = \frac{589}{+50.3} \quad \frac{578}{+52.3} \quad \frac{456}{+58.9} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+92.6} \quad (c = 4.0)$$

20 mg **48a** in 2 ml MeOH erwärmte man mit 0.5 ml 2 N KOH 30 min auf 70°. Nach Zugabe von Wasser nahm man im Ether auf und erhielt 12 mg **48b**, farblose Kristalle aus Et<sub>2</sub>O-Petrol, Schmp. 158°. IR: (CHCl<sub>3</sub>): OH 3480; >C=O 1710, C=CH<sub>2</sub> 1080, 1640, 900 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 252.173 (21%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> 252.173); -H<sub>2</sub>O 234 (14); 234 -CH<sub>3</sub> 219 (7); 234 -H<sub>2</sub>O 216 (8); C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 43 (100). 20 mg **48a** in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> rührte man 4 hr mit 50 mg CrO<sub>3</sub>-Py-Komplex. Nach DC (Et<sub>2</sub>O-Petrol, 1:3) erhielt man 6 mg **49**, farblose Kristalle aus Et<sub>2</sub>O-Petrol, Schmp. 210°. IR: >C=O 1725; C=CCO<sub>2</sub>R

1725, 1650; C=CCO 1690, 1600  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  332.199 (3%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$  332.199);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  232 (12);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

*Eurypestrol-9-angelicat* (50). Farblose Kristalle aus  $\text{CHCl}_3$ , Schmp. 64°. IR: ( $\text{CHCl}_3$ ): OH 3600; OH (brückengebunden) 3480; C=CCO<sub>2</sub>R 1700, 1650; C=CH<sub>2</sub> 859  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  336.231 (4%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$ );  $-\text{H}_2\text{O}$  318 (1);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  236 (4); 236  $-\text{H}_2\text{O}$  218 (9);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{24} = \frac{589}{+13.2} \quad \frac{578}{+13.4} \quad \frac{546}{+14.5} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+20.1^\circ} \quad (c = 0.62, \text{MeOH})$$

6 $\beta$ -Acetoxy-ligarenenolid (51b). Gelbliches Öl, UV ( $\text{Et}_2\text{O}$ )  $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$ . IR: Lacton 1775; OAc 1753, 1230  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  288.136 (29%) (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$  288.136);  $-\text{CH}_3$  273 (5);  $-\text{Keten}$  246 (8);  $-\text{AcOH}$  228 (14);  $\text{MeCO}^+$  43 (100).

6 $\beta$ -Acetoxy-12-hydroxy-8,12-H-(10),8(9)-dehydofuranoeremophilan (52a bzw. 52b). Farbloses Öl, IR: OH 3430; OAc 1750, 1230  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  290.152 (35%) (ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4$  290.152);  $-\text{H}_2\text{O}$  272 (51);  $-\text{AcOH}$  230 (40);  $\text{MeCO}^+$  43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{24} = \frac{589}{-86} \quad \frac{578}{-89} \quad \frac{546}{-105} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-205^\circ} \quad (c = 0.55)$$

6 $\beta$ -(2-Methylacryloyloxy)-12-hydroxy-8,12-H-(10),8(9)-dehydofuranoeremophilan (52g bzw. 52h). Nicht rein erhaltenes gelbliches Öl, das in 2 ml MeOH mit 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure 5 min. bei 24° stehen gelassen wurde. Nach Neutralisieren reinigte man durch DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:3) und erhielt 30 mg 52i und 52k (ca 1:1), farbloses Öl, IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  330.183 (47%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$  330.183);  $-\text{CH}_3$  315 (51);  $-\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  244 (16); 244  $-\text{CH}_3$  229 (100);  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$  69 (89).

6 $\beta$ -(2-Methylacryloyloxy)-12-methoxy-8,12-H-(10),8(9)-dehydofuranoeremophilan (52i und 52k). Durch Lösen in 2 ml Methanol nach Zusatz von 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure aus dem rohen Carbinol 52g bzw. 52h erhaltenes, nicht trennbares Gemisch, IR: C=CH<sub>2</sub>R 1720, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  330.183 (45%) (ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$  330.183);  $-\text{Me}$  315 (21);  $-\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  244 (16); 244  $-\text{CH}_3$  229 (100); 244  $-\text{OMe}$  213 (77);  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}^+$  69 (88). 10 mg 52a bzw. 52b in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  rührte man 15 min mit 100 mg  $\text{MnO}_2$ . Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:3) erhielt man 6 mg 51b, identisch nach IR- und NMR-Spektrum mit dem natürlichen Lacton. 20 mg 52a bzw. 52b in 5 ml MeOH ließ man unter Zusatz von 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure 12 hr bei RT stehen. Nach DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:3) erhielt man 21 mg 52c und 52d, IR: OAc 1755, 1738, 1235; ROC=C 1655  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  304.167 (71%) (ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4$  304.167);  $-\text{CH}_3$  289 (31);  $-\text{CO}$  276 (4);  $-\text{OMe}$  273 (6); 289  $-\text{CO}$  261 (5); 289  $-\text{AcOH}$  229 (55);  $\text{MeCO}^+$  43 (200). 20 mg 52c und 52d in 3 ml absol.  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzte man mit 20 mg  $\text{LiAlH}_4$ . Nach 5 min zersetzte man mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und trennte die Reaktionsprodukte durch DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:1). Man erhielt 8 mg 52e und 7 mg 52f. 52e: Farbloses Öl, IR: OH 3600; ROC=C 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  262.157 (100%) (ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$  262.157);  $-\text{CH}_3$  247 (95);  $-\text{OMe}$  231 (32). 52f: Farbloses Öl, IR: OH 3605; ROC=C 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  262.157 (100%);  $-\text{CH}_3$  247 (92);  $-\text{OMe}$  231 (38). 10 mg 52a bzw. 52b in 2 ml absol.  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzte man mit 10 mg  $\text{LiAlH}_4$ . Nach 5 min zersetzte man mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, nahm in  $\text{Et}_2\text{O}$  auf und reinigte durch DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:1). Man erhielt 5 mg 54, farbloses Öl, IR: OH 3610; Furan 1638, 1565  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  232.146 (100%) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$  232.146);  $-\text{CH}_3$  217 (12);  $-\text{H}_2\text{O}$  214 (19). Durch Umsetzung von 1b mit  $\text{LiAlH}_4$  erhielt man ein Carbinol, das mit 54 identisch ist.

9-epi- $\beta$ -Caryophyllen (57). Farbloses Öl, Sdp<sub>0.1</sub> 110°. IR: C=C 3060, 1630, 887  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  204.188 (27%) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$  204.188);  $-\text{CH}_3$  189 (69);  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  43 (36);  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  41 (100). 20 mg 57 in 3 ml  $\text{CHCl}_3$  versetzte man mit 25 mg *m*-

Chlorperbenzoesäure. Nach 2 hr wusch man mit Hydrogencarbonatlösung neutral und reinigte durch DC ( $\text{Et}_2\text{O}$ -Petrol, 1:20). Nach Destillation (Sdp<sub>0.1</sub> 150°) erhielt man 15 mg 58, farbloses, zähes Öl, IR: C=C 3080, 1650  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  220.182 (9%) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  220.182);  $-\text{CH}_3$  205 (10); 205  $-\text{H}_2\text{O}$  187 (12); 205  $-\text{CO}$  177 (11); 205  $-\text{CHO}$  176 (11);  $\text{C}_7\text{H}_9^+$  93 (100);  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  91 (77);  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  81 (56);  $\text{C}_6\text{H}_7^+$  79 (95);  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  77 (38);  $\text{C}_4\text{H}_5^+$  57 (56);  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  43 (24).

$$[\alpha]_{24}^{24} = \frac{589}{+8} \quad \frac{578}{+9} \quad \frac{546}{+10} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+23^\circ} \quad (c = 1.4)$$

Anhydrooplopanon (64). Farblose Kristalle aus Petrol, Schmp. 68°. IR:  $\text{>C=O}$  1715; C=CH<sub>2</sub> 3075, 1655, 892  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  220.183 (21%) (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  220.183);  $-\text{MeCO}^+$  187 (82);  $\text{MeCO}^+$  43 (100).

$$[\alpha]_{24}^{24} = \frac{589}{-15.2} \quad \frac{578}{-16.7} \quad \frac{546}{-21.9} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-70.7^\circ} \quad (c = 0.4)$$

Anerkennung—Frau Dr O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal, danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung von Pflanzenmaterial, Dr J. Rourke, Botanic Gardens, Kirstenbosch, für Pflanzenmaterial, Prof. Dr B. Nordenstam, Stockholm, für die Überprüfung der Herbarexemplare und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchung.

## LITERATUR

- (a) Eagle, G., Rivett, D., Williams, D. H. und Wilson, R. G. (1969) *Tetrahedron* **25**, 5227; (b) Bohlmann, F., Zdero, C. und Rao, N. (1972) *Chem. Ber.* **105**, 3523; (c) Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 2730.
- Nordenstam, B. (1968) *Opera Botanica* Vol. 20. Gleerup, Lund, Schweden.
- Bohlmann, F., Knoll, K.-H., Zdero, C., Mahanta, P. K., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., LeVan, N., Abraham, W. R. und Natu, A. A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 965.
- Hayashi, K., Nakamura, N. und Mitsuhashi (1973) *Phytochemistry* **12**, 2931.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* **16**, 135.
- Takahashi, T. (1967) *Chem. Abstr.* **67**, 99986u.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 2912.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 819.
- Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 474.
- Rodriguez-Hahn, L., Guzman, A. und Romo, J. (1968) *Tetrahedron* **24**, 477.
- Harmatha, J., Samek, Z., Novotny, L., Herout, V. und Sorm, F. (1969) *Coll. Czech. Chem. Commun.* **34**, 1739.
- Novotny, L., Herout, V. und Sorm, F. (1964) *Coll. Czech. Chem. Commun.* **29**, 2189.
- Novotny, L., Toman, J. und Herout, V. (1968) *Phytochemistry* **7**, 1349.
- Romo, J. und Joseph-Nathan, P. (1964) *Tetrahedron* **20**, 2331.
- Ishii, H., Tozoy, T. und Minato, H. (1966) *J. Chem. Soc. C* 1545.
- Tanahashi, Y., Ishizaki, Y. und Takahashi, T. (1968) *J. Chem. Soc.* 3739.
- Bohlmann, F. und Suwita, A. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 2014.
- Corey, E. J., Mitra, R. D. und Uda, H. (1964) *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 485.
- Takada, K., Minato, H. und Ishikawa, M. (1966) *Tetrahedron Suppl.* **7**, 219.