

NEUE EREMOPHILENE AUS SÜDAFRIKANISCHEN *SENECIO*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

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

(Eingegangen am 26 Januar 1978)

Key Word Index—*Senecio gerardii*; *S. scaposus*; *S. cathcartensis*; *S. rhomboideus*; Compositae; new eremophilenes, new germacrene derivatives.

Abstract—The investigation of the South African *Senecio* species, *S. gerardii*, *S. scaposus*, *S. cathcartensis* and *S. rhomboideus* affords several new eremophilenes, the diesters of senezemophilondiol, senescaposone and isosenescaposone, both esterified with the previously unknown 4-methyl-5-acetoxy-pent-2c-en acid, and two further esters, one esterified with *cis*-hex-2-enoic acid. The side chains in three of these compounds have the unusual 7 α -configuration. Furthermore the germacrene derivatives rhomboidol and the corresponding acetate have been isolated. The structures are elucidated by spectroscopic methods and some chemical transformations.

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen von Vertretern der Tribus Senecioneae [1] haben wir vier weitere südafrikanische Arten näher untersucht. Während die meisten bisher untersuchten Arten Furanoeremophilene enthalten, haben die jetzt untersuchten keine derartigen Verbindungen ergeben.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Schon vor einiger Zeit haben wir aus *Senecio purpureus* L. in kleiner Menge ein Gemisch mehrerer Diester eines

*148. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate'; 147. Mitt.: Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* 17, 1333.

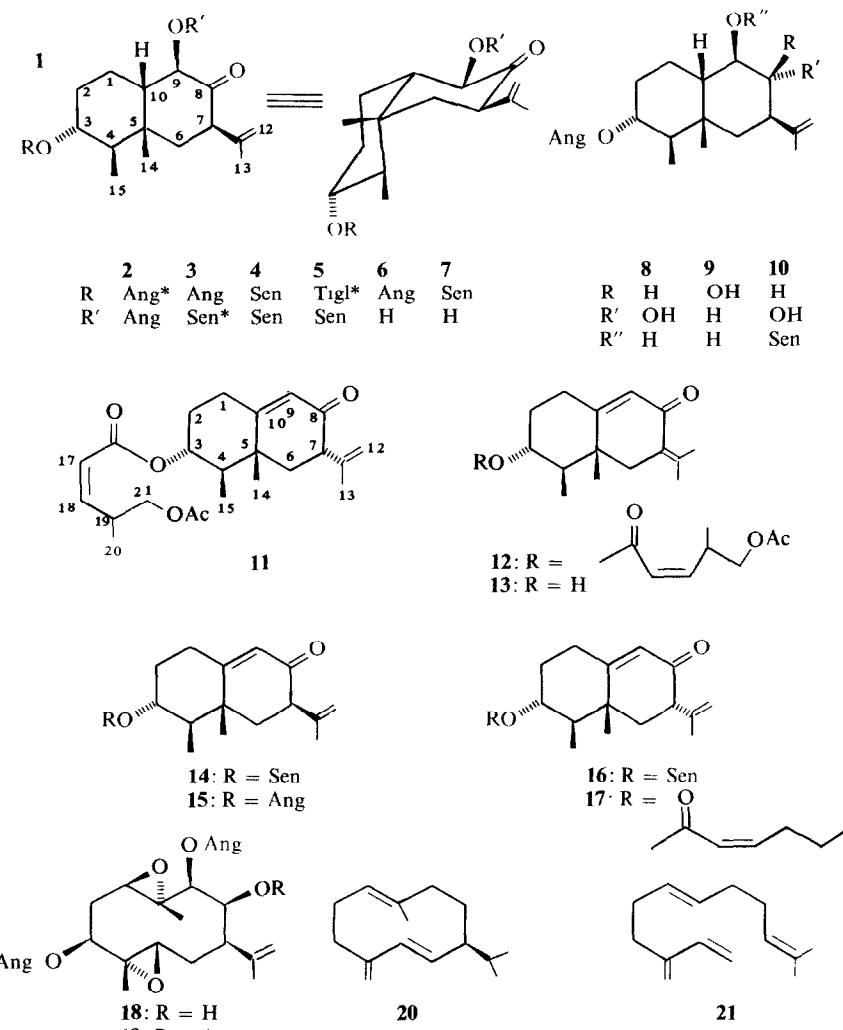
Eremophilondiols isoliert [2]. Aus Substanzmangel konnte die Stellung des einen Esterrestes nicht geklärt werden. Wir haben jetzt aus den Wurzeln von *S. gerardii* Harv. neben 1 wiederum ein Diestergemisch isoliert, alle Verbindungen besitzen die Summenformel $C_{25}H_{36}O_5$. Das 1H -NMR-Spektrum des Gemisches lässt erkennen, daß die gleichen Verbindungen wie bei *S. purpureus* vorliegen.

Nach mehrfacher Dünnschichtchromatographie isoliert man schließlich vier Verbindungen, denen die Konstitutionen 2-5 zukommen. Die 1H -NMR-Daten für 2 (s. Tabelle 1) zeigen eindeutig, daß die beiden Angelicasäurereste-Reste an C-3 und C-9 stehen, da Doppelresonanzmessungen erkennen lassen, daß das Proton mit dem *ddd* 4.90 ($J = 10, 10.5$) mit dem 4 α -H

Tabelle 1 1H -NMR-Signale von 2-5 und 8-10 (270 MHz, $CDCl_3$, TMS als innerer Standard, δ -Werte)

	2	3	4	5	8	9	10
3 β -H	<i>ddd</i> 4.90	<i>ddd</i> 4.90	<i>ddd</i> 4.85	<i>ddd</i> 4.84	<i>ddd</i> 4.84	<i>ddd</i> 4.85	<i>ddd</i> 4.83
4 α -H	<i>dq</i> 1.53	<i>dq</i> 1.53	<i>dq</i> 1.52	<i>dq</i> 1.52			
6 α -H	<i>dd</i> 2.13	<i>dd</i> 2.12	<i>dd</i> 2.10	<i>dd</i> 2.10			
6 β -H	<i>dd</i> 1.65	<i>dd</i> 1.64	<i>dd</i> 1.62	<i>dd</i> 1.63			
7 α -H	<i>dd</i> 3.28	<i>dd</i> 3.27	<i>dd</i> 3.27	<i>dd</i> 3.27	<i>ddd(br)</i> 2.30	<i>m</i> 2.25	<i>ddd(br)</i> 2.40
8-H	—	—	—	—	<i>dd</i> 3.42	<i>dd</i> 3.98	<i>dd</i> 3.49
9 α -H	<i>d</i> 5.20	<i>d</i> 5.15	<i>d</i> 5.15	<i>d</i> 5.16	<i>dd</i> 3.22	<i>d(br)</i> 3.49	<i>m</i> 4.90
10 β -H	<i>m</i> 1.82	<i>m</i> 1.8	<i>m</i> 1.8	<i>m</i> 1.80			—
12-H	<i>dq</i> 4.98	<i>dq</i> 4.97	<i>dq</i> 4.95	<i>dq</i> 4.95	<i>dq</i> 4.93	<i>s(br)</i> 5.00	<i>dq</i> 4.93
12'-H	<i>s(br)</i> 4.78	<i>s(br)</i> 4.78	<i>s(br)</i> 4.76	<i>s(br)</i> 4.76	<i>s(br)</i> 4.88	<i>s(br)</i> 4.83	<i>s(br)</i> 4.89
13-H	<i>s(br)</i> 1.78	<i>s(br)</i> 1.78	<i>s(br)</i> 1.77	<i>s(br)</i> 1.77	<i>s(br)</i> 1.74	<i>s(br)</i> 1.74	<i>s(br)</i> 1.74
14-H	<i>s</i> 1.23	<i>s</i> 1.22	<i>s</i> 1.21	<i>s</i> 1.21	<i>s</i> 0.91	<i>s</i> 0.91	<i>s</i> 0.97
15-H	<i>d</i> 0.96	<i>d</i> 0.95	<i>d</i> 0.93	<i>d</i> 0.92	<i>d</i> 0.85	<i>d</i> 0.90	<i>d</i> 0.86
OCOR	<i>qq</i> 6.06	<i>qq</i> 6.06	<i>dq</i> 5.67	<i>qq</i> 6.86	<i>qq</i> 6.03	<i>qq</i> 6.03	<i>qq</i> 6.04
(3 α)	<i>dq</i> 1.99	<i>dq</i> 1.99	<i>d</i> 2.18	<i>dq</i> 1.80	<i>dq</i> 1.98	<i>dq</i> 1.98	<i>dq</i> 1.97
	<i>dq</i> 1.89	<i>dq</i> 1.89	<i>d</i> 1.90	<i>dq</i> 1.83	<i>dq</i> 1.89	<i>dq</i> 1.89	<i>dq</i> 1.87
OCOR	<i>qq</i> 6.11	<i>dq</i> 5.79	<i>dq</i> 5.79	<i>dq</i> 5.80	—	—	<i>dq</i> 5.74
(9 β)	<i>dq</i> 2.00	<i>d</i> 2.18	<i>d</i> 2.17	<i>d</i> 2.17	—	—	<i>d</i> 2.19
	<i>dq</i> 1.95	<i>d</i> 1.92	<i>d</i> 1.91	<i>d</i> 1.92	—	—	<i>d</i> 1.91

J (Hz): 2 α ,3 β = 10; 2 β ,3 β = 5; 3 β ,4 α = 10; 4 α ,15 = 7; 6 α ,6 β = 14; 6 α ,7 α = 5; 6 β ,7 α = 13; 7 α ,12 = 12,13 = 1; 9 α ,10 β = 12; bei 8/10: 7 α ,8 β = 8 β ,9 α = 10; bei 9: 7 α ,8 α = 8 α ,9 α = 3.



*Ang = $\text{CO}(\text{Me})=\text{CHMe}$ (*cis*); Tigl = $\text{CO}(\text{Me})=\text{CHMe}$ (*trans*); Sen = $\text{COCH}=\text{CMe}_2$

koppelt ($J = 10$) und somit 3α -ständig angeordnet sein muß. Das Dublett bei 5.20 ($J = 10$) zeigt weiterhin, daß der Esterrest an C-9 äquatorial, also β -ständig, stehen muß. Das erfordert jedoch eine *cis*-Ringverknüpfung, wie an Modellen zu erkennen ist. Da die Propenylgruppe an C-7 bei allen bisher bekannten Verbindungen β -ständig angeordnet ist, dürfte damit auch die absolute Konfiguration der angegebenen entsprechen. Das Signal des 7α -H bestätigt die äquatoriale Stellung an C-7 [dd 3.28 ($J = 13,5$)] und gleichzeitig die Stellung der Ketogruppe. 2-5 liegen offensichtlich in der 'Steroid'-Konformation vor. Bei dem Diester 3 ist, wie das NMR-Spektrum zeigt (s. Tabelle 1), eine Angelicaester- durch eine Senecioester-Gruppe ersetzt. Die relative Stellung der jetzt verschiedenen Esterreste ergibt sich aus einer genauen Analyse des NMR-Spektrums. Wie in ähnlichen

Fällen wird die Lage der Signale für das olefinische Proton des Angelicaesters durch die Umgebung geringfügig beeinflußt. Am C-9 gelangt es in den Deshielding-Bereich der Ketogruppe und liegt daher um 0.05 ppm tiefer als beim Esterrest an C-3. Entsprechend beobachtet man bei 3 das *qq* bei 6.06, während das bei 6.11 fehlt. Auch die Methysignale der Angelicasäurereste unterscheiden sich analog (s. Tabelle 1). Weiterhin wird auch die Lage von 3β - und 9α -H durch die Art des Esterreste beeinflußt. Wie in früheren Beispielen [3], führt der Angelicasäurerest stärker als der Seneciosäurerest zu einer Verschiebung zu tieferen Feldern.

Bestätigt werden diese Überlegungen durch das Ergebnis der partiellen Alanat-Reduktion. Man erhält aus 3 neben 10 die Dihydroxyangelicate 8 und 9, die man auch mit Boranat aus 6 erhält. Die Konstitution

Tabelle 2. ^1H -NMR-Signale von **11** und **12**

	11	12
1 α -H	<i>dd</i> 2.28	<i>ddd</i> 2.37
1 β -H	<i>dddd</i> 2.59	<i>dddd</i> 2.48
2 α -H	<i>dddd</i> 1.46	<i>dddd</i> 1.53
2 β -H	<i>m</i> 2.0	<i>d(br)</i> 2.20
3 β -H	<i>ddd</i> 5.00	<i>ddd</i> 4.91
4 α -H	<i>m</i> 2.0	<i>dq</i> 1.67
6 α -H	<i>m</i> 2.3	<i>d(br)</i> 2.20
6 β -H	<i>m</i> 2.0	<i>d</i> 2.93
7 α -H	<i>dd(br)</i> 3.06	—
9-H	<i>d</i> 5.85	<i>d</i> 5.78
12-H	<i>dq</i> 4.96	<i>d</i> 2.11
12'-H	<i>s(br)</i> 4.75	
13-H	<i>s(br)</i> 1.78	<i>d</i> 1.86
14-H	<i>s</i> 1.18	<i>s</i> 1.06
15-H	<i>d</i> 1.00	<i>d</i> 1.00
17-H	<i>dd</i> 5.81	<i>dd</i> 5.82
18-H	<i>dd</i> 6.08	<i>dd</i> 6.07
19-H	<i>ddddq</i> 3.87	<i>ddddq</i> 3.86
20-H	<i>d</i> 1.09	<i>d</i> 1.09
21-H	<i>dd</i> 4.05	<i>dd</i> 4.05
21'-H	<i>dd</i> 3.98	<i>dd</i> 3.98
OAc	<i>s</i> 2.04	<i>s</i> 2.04

J(Hz): 1 α ,1 β = 14; 1 α ,2 α = 4; 1 α ,2 β = 2; 1 β ,2 α = 14; 1 β ,2 β = 5; 1 β ,9 = 1.5; 2 α ,2 β = 15; 2 α ,3 β = 11; 2 β ,3 β = 4.5; 3 β ,4 α = 11; 4 α ,15 = 7; 6 α ,7 α = 5.5; 6 β ,7 α = 10.5; 7 α ,12 = 1. 12,13 = 1; 17,18 = 11; 17,19 = 1; 18,19 = 10; 19,20 = 6.5; 19,21 = 6; 21,21' = 10; bei **12**: 6 α ,12 = 1.3; 6 α ,13 ~ 1; 6 β ,12 ~ 0.

Tabelle 3. ^1H -NMR-Daten von **14**, **16** und **17**

	14	16	17
1 α -H	<i>ddd</i> 2.36	<i>d(br)</i> 2.27	<i>d(br)</i> 2.28
1 β -H	<i>dddd</i> 2.53	<i>ddd(br)</i> 2.58	<i>ddd(br)</i> 2.59
2 α -H	<i>m</i> 1.50	<i>m</i> 1.45	<i>m</i> 1.47
2 β -H	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0
3 β -H	<i>ddd</i> 4.92	<i>ddd</i> 4.97	<i>ddd</i> 4.99
4 α -H	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0
6 α -H	<i>m</i> 2.2	<i>m</i> 2.3	<i>m</i> 2.3
6 β -H	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0
7 β -H	<i>dd</i> 3.12	<i>dd(br)</i> 3.06	<i>dd(br)</i> 3.06
9-H	<i>d</i> 5.79	<i>s(br)</i> 5.84	<i>s(br)</i> 5.85
12-H	<i>dq</i> 5.00	<i>dq</i> 4.96	<i>s(br)</i> 4.96
12-H	<i>s(br)</i> 4.83	<i>s(br)</i> 4.75	<i>s(br)</i> 4.75
13-H	<i>s(br)</i> 1.75	<i>s(br)</i> 1.78	<i>s(br)</i> 1.78
14-H	<i>s</i> 1.25	<i>s</i> 1.17	<i>s</i> 1.17
15-H	<i>d</i> 0.96	<i>d</i> 0.98	<i>d</i> 0.98
OCOR	<i>dq</i> 5.68	<i>qq</i> 5.67	<i>dt</i> 5.76
	<i>d</i> 2.19	<i>d</i> 2.19	<i>dt</i> 6.27
	<i>d</i> 1.92	<i>d</i> 1.91	<i>dt</i> 2.64
			<i>dt</i> 1.48
			<i>t</i> 0.95

J(Hz): 1 α ,1 β = 14; 1 α ,2 α = 4; 1 α ,2 β = 2; 1 β ,2 α = 14; 1 β ,2 β = 5; 1 β ,9 = 1.5; 2 α ,2 β = 15; 2 α ,3 β = 11; 2 β ,3 β = 4.5; 3 β ,4 α = 11; 4 α ,15 = 7; 7 β ,12 = 12,13 = 1; OSen: 17,19 = 17,20 = 1; OCOCH=CHCH₂CH₂CH₃ 17,18 = 11; 17,19 = 1.5; 18,19 = 7; 19,20 = 20,21 = 7.5.

von **4** folgt klar aus den NMR-Daten (s. Tabelle 1), während bei **5** wiederum die gleichen Überlegungen wie bei **3** zu der relativen Stellung der beiden Esterreste führen.

Die polaren Anteile liefern schließlich noch die beiden Monoester **6** und **7**, die schon früher aus *Senecio*-Arten isoliert wurden [4]. Wir möchten das den Esterresten zugrunde liegende Diol Seneremophilondiol nennen.

Die Wurzeln der sukkulenten *Senecio scaposus* DC. enthalten in relativ hoher Konzentration Polyisopren sowie in ebenfalls großer Menge eine Verbindung mit der Summenformel C₂₃H₃₂O₅. Das IR-Spektrum läßt erkennen, daß ein α , β -ungesättigtes Keton, eine Acetatgruppe und eine ungesättigte Estergruppe vorhanden sein dürften. Das ^1H -NMR-Spektrum (s. Tabelle 2) ist recht komplex, so daß nicht ohne weiteres eine Konstitution für den Naturstoff aufgestellt werden kann. Mehrere Signale lassen jedoch vermuten, daß ein Eremophilene-Derivat vorliegt. Entsprechend erhält man bei der Verseifung das bekannte + Isopetasol (13) [5]. Offenbar ist jedoch dabei eine Isomerisierung erfolgt, denn der Naturstoff enthält nach dem NMR-Spektrum eindeutig eine Isopropyliden-Gruppe. Dieses Ergebnis verlangt, daß im Naturstoff an C-3 α -ständig ein Esterrest der Summenformel C₈H₁₁O₄ stehen muß. Eingehende NMR-spektroskopische Untersuchungen führen zu dem Schluß, daß das Sesquiterpen mit einer bisher unbekannten Säure, der 4-Methyl-5-acetoxy-pent-2c-en-säure, verestert ist. Dem Naturstoff kommt

somit die Konstitution **11** zu, wobei die Konfiguration an C-9 offen ist und die an C-7 erst nach Isolierung weiterer Verbindungen geklärt wurde (s. u.).

Auch die oberirdischen Teile enthalten in relativ hoher Konzentration das Keton **11**, jedoch zusammen mit dem Isomeren **12**. **12** ist geringfügig polarer als **11** und sehr schwer von diesem zu trennen. Beim Erwärmen von **11** mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol erhält man das kreuzkonjugierte Keton **12**, das wie **11** bei der Verseifung **13** liefert. Wir möchten **11** Senescapson und **12** Isosenescapson nennen.

Die Wurzeln von *S. cathcartensis* O. Hoffm. enthalten **1**, **14** sowie zwei weitere Eremophilene, von denen eines ein Isomeres von **14** [7] ist. Die optische Rotation ist wie bei **11** negativ, während die von **14** positiv ist. Auch die zweite Verbindung ist linksdrehend. Da alle Verbindungen bei der alkalischen Verseifung wie **11** das rechtsdrehende **13** ergeben, kann es sich nur um an C-7 epimere Eremophilene handeln. Da weiterhin die absolute Konfiguration von **13** bekannt ist [8], muß der zweite Senecioester die Konfiguration **16** besitzen. Bei dem zweiten Ester handelt es sich um den Hexenoyl-ester **17**. Eine genaue Analyse der ^1H -NMR-Spektren (s. Tabelle 3) von **11**, **14**, **16** und **17** zeigt, daß charakteristische Unterschiede vorhanden sind, die auf die unterschiedliche Konfiguration an C-7 zurückzuführen sind. Zweifellos liegt bei **11**, **16** und **17** eine Konformation mit äquatorialer Propenylgruppe vor. Dadurch gelangt die 5-Methylgruppe nicht mehr in den Deshielding-Bereich der Ketogruppe. Entsprechend liegt das Methylsingulett bei höheren Feldern. Deutliche Unterschiede

Tabelle 4. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **18** und **19**

	18 (C_6D_6)	+Eu(fod) ₃ Δ-Werte	19
1α-H	dd 2.81	0.18	dd 2.76
2-H	m 2.00	0.12	fm 1.81
3α-H	dd 5.59	0.28	dd 5.31
5α-H	d 2.77	0.34	d(br) 3.21
6α-H	m 1.74	0.36	m 2.00
6β-H	m 2.00	0.58	
7α-H	dd 2.33	0.40	dd 2.49
8α-H	dd 3.68	1.09	d(br) 5.40
9α-H	d 5.58	1.47	d 5.28
12-H	s 5.20	0.23	s 5.25
12'-H	s 4.94	0.41	s 5.05
13-H	s 1.16	0.48	s 1.33
14-H	s 1.26	0	
15-H	s 1.22	0	↓ s 1.30
OAng	qq 5.77	0.22	qq 6.12
	dq 2.00	0.39	dq 2.00
	dq 1.90	0.31	aq 1.94
	qq 5.74	0.07	qq 6.05
	dq 1.99	0.03	dq 2.00
	dq 1.89	0.05	dq 1.93
OAc	—	—	s 2.06
OH	d 2.43	—	—

J(Hz): 1α,2α = 1α,2β = 2α,3α = 5.5; 2α,3β = 8; 5α,6α = 5.5; 6α,6β = 14; 6α,7α = 5; 6β,7α = 14; 8α,9α = 4.5; OAng: 18,19 = 7; 18,20 = 19,20 = 1; **19**: 5α,6α = 4.5; 6α,7α = 8; 6β,7α = 11.5.

beobachtet man weiterhin für das 7-H. Lage und Kopplungskonstanten sind in den beiden Reihen verschieden. Auch die CD-Maxima, die dem $n\text{-}\pi^*$ -Übergang der Ketogruppe entsprechen, sind für **11** und **17** positiv und für **14** negativ. Da jedoch die Konfigurationen an C-3-C-5 in beiden Reihen gleich sind, ist der Kurvenverlauf unterschiedlich. Den den Estern **16** und **17** zugrunde liegenden Alkohol möchten wir Sencathenon nennen.

Die oberirdischen Teile enthalten **21**, **14** und **15**.

Die Wurzeln von *Senecio rhomboideus* Harv. enthalten zwei Germacren-Derivate mit der Summenformel $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_7$ und $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_8$. Während die erste Verbindung eine freie Hydroxylgruppe besitzt (IR 3580 cm^{-1}), handelt es sich bei der zweiten um ein Acetat (IR 1750, 1235 cm^{-1}). Die Acetylierung der ersten Substanz liefert ein Acetat, das mit der zweiten identisch ist. Systematische $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen führen zu den Strukturen **18** und **19** (s. Tabelle 4). Die relative Stellung der OH-Gruppe ergibt sich aus den beobachteten Verschiebungen nach Zusatz von Eu(fod)₃ sowie aus dem Ergebnis von Doppelresonanz-Messungen. Das gilt auch für die Stellungen der zweiten Angeloyloxy-Gruppe. Dreiding-Modelle zeigen, daß die angegebenen Konfigurationen mit den beobachteten Kopplungen am besten übereinstimmen. Wir möchten **18** Rhomboidol nennen. Ähnliche Diäpoxide haben wir kürzlich aus *Ligularia*-Arten isoliert [6].

Die oberirdischen Teile liefern nur Germacren D (**20**).

Überblickt man die Inhaltsstoffe der untersuchten *Senecio*-Arten, so erkennt man, daß *S. gerardii*, *S. cathcartensis*, und *S. scaposus* zu den Arten gehören, die nur die Vorstufen zu den sonst sehr verbreiteten Furanoeremophilanen enthalten. Bemerkenswert sind die beiden Ester **11** und **12**, da die entsprechende Acetoxyäure, die hier als Ester vorliegt, ungewöhnlich ist. Die aus *S. rhomboideus* isolierten Verbindungen ähneln den Inhaltsstoffen aus *Ligularia*-Arten. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob die hier beschriebenen Substanzen chemotaxonomisch bedeutsam sind.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9. CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270, MS: Varian MAT 711; 70eV, Direkteinlaß, optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 ; CD: Dichrographe R.J. Mark III, Ether. Die lufttrockenen Pflanzenteile extrahierte man mit Ether/Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel, GF 254, Ether/Petrol als Laufmittel).

Senecio gerardii Harv. (Herbar Nr. 77/4 am Cathedral Peak in Natal gesammelt): 100 g Wurzeln ergaben 60 mg **1**, 3.2 g **2-5** (Verh. ca 2:10:2:1) und 220 mg **6** und **7** (Verh. ca 10:1). **2-5** liessen sich durch mehrfache DC (E/PE 1:6) weitgehend trennen, nur **4** und **5** enthielten jeweils noch 3 bzw. **4**.

Seneremophilondioldiangelicat (**2**): Farbloses Öl, IR: $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1725, 1650; CO 1715 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 416.256 (5%) ($\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_5$): $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 316 (14); 316 $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 216 (9); 216 $-\text{Me}$ 201 (2); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

9(O)-Senecioyl-eremophilondiol-3(O)-angelicat (**3**): Farbloses Öl, IR: $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1725, 1650; CO 1712 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 416.256 (5%) ($\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_5$): $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 316 (12); 316 $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 216 (8); 216 $-\text{Me}$ 201 (2); 216 $-\text{CO}$ 188 (3); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^s = \frac{589}{-82.6} \frac{578}{-86.2} \frac{546}{-96.7} \frac{436 \text{ nm}}{-166.1} (c = 16.1)$$

Seneremophilondioldisenecioat (**4**): Farbloses Öl, IR: $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1725, 1650; CO 1715 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 416.256 (4%) ($\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_5$): $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 316 (11); 316 $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 216 (9); 216 $-\text{Me}$ 201 (3), $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

9(O)-Senecioyl-eremophilondiol-3(O)-tiglate (**5**): Farbloses Öl, IR: $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1725, 1650, CO 1715 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 416.256 (5%) ($\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_5$): $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 316 (12), 316 $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 216 (10); 216 $-\text{Me}$ 201 (2), $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

20 mg **3** reduzierte man in 2 ml absol. THF mit 20 mg LiAlH_4 . Nach 2 min zersetzte man mit NH_4Cl -Lösung und trennte das erhaltene Gemisch durch DC (E/PE 3:1). Man erhielt 3 mg **8**, 5 mg **9** und 3 mg **10**. **8** und **9** erhielt man auch im Verh. 1:2 aus **6** mit NaBH_4 in MeOH. **8**: Farbloses Öl, IR: OH 3600; $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 336.230 (4%) ($\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$): $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 236 (10); 236 $-\text{H}_2\text{O}$ 218 (39). $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100). **9**: Farbloses Öl, IR: OH 3600; $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 336.230 (5%) ($\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$): $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 236 (8); 236 $-\text{H}_2\text{O}$ 218 (42); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100). **10**: Farbloses Öl, IR: OH 3600; $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 418.272 (31%) ($\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_5$): $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 318 (4); 318 $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 218 (100). $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (61).

Senecio scaposus DC. (Botanic Gardens Kirstenbosch, Herbar Nr. 77/293): 100 g Wurzeln lieferten 500 mg Polyisopren und 850 mg **11** (E/PE 1:1), das ca 50 mg **12** enthielt, während 350 g oberirdische Teile 360 mg **11** und 150 mg **12** (E/PE 1:1 bzw. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ 4:3:1).

Senecaposon (**11**): Farbloses Öl, IR: OAc 1746, 1240, $\text{C=CCO}_2\text{R}$ 1720, 1647; $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 1675, 1630 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 388.225 (39%) ($\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_5$, 388.225); $-\text{CH}_3$ 373 (1); $-\text{CHOAc}$ 316 (4); $-\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OAc}$ 216

(41); 216 —CH₃ 201 (55); 216 —C₄H₇ 161 (60), 216 —Isopren 148 (100); H₃CCO⁺ 43 (40).

$$[\alpha]_{24}^A = \frac{589}{-61.6} \quad \frac{578}{-64.4} \quad \frac{546}{-74.3} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-135.6^\circ} (c = 4.9).$$

CD-Maxima: $\Delta\epsilon_{365} = +0.084$; $\Delta\epsilon_{347} = +0.34$; $\Delta\epsilon_{334} = +0.45$; $\Delta\epsilon_{320} = +0.34$; $\Delta\epsilon_{311} = +0.17$; $\Delta\epsilon_{270} = -0.53$; $\Delta\epsilon_{225} = -13.0$.

20 mg **11** in 2 ml Methanol erwärmte man mit 100 mg KOH in 0.5 ml H₂O 15 min auf 70°C. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Ether auf und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (E/PE 1:1). Man erhielt 10 mg **13**, identisch mit authentischem Material (Schmp., optische Rotation, IR- und NMR-Spektrum). 20 mg **11** in 3 ml absol. Benzol erwärmte man 1 h mit 10 mg *p*-Toluolsulfinsäure zum Sieden. Nach Neutralwaschen reinigte man den Eindampfrückstand durch DC (E/PE 1:1). Man erhielt 17 mg **12**, identisch mit dem Naturstoff.

Isosenescaposon (**12**): Farbloses Öl. IR: OAc 1748, 1235; C=CCO₂R 1720, 1645; C=CCOC=C 1666, 1630 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 388.225 (13%) (C₂₃H₃₂O₅ 388.225); —CHOAc 316(2); —RCO₂H 216 (64); 216 —CH₃ 201 (32); 216 —C₄H₇ 161 (100); 216 —Isopren 148 (42); H₃CCO⁺ 43 (65)

$$[\alpha]_{24}^A = \frac{589}{-2.0} \quad \frac{578}{-2.3} \quad \frac{546}{-4.9} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-42.8^\circ} (c = 3.6).$$

CD-Maxima: $\Delta\epsilon_{270} = -4.78$; $\Delta\epsilon_{233} = +12.4$.

12 liefert bei der Verseifung wie bei **11** das Keton **13**.

Senecio cathartensis O. Hoffm. (Herbar Nr. 77/134): 40 g Wurzeln ergaben 10 mg **1**, 15 mg **14**, 18 mg **17** (E/PE 1:3) und 15 mg **16** (E/PE 1:3), während 65 g oberirdische Teile 5 mg **21**, 15 mg **14** und 5 mg **15** lieferten.

3 α -O-*Senecioylsencathenon* (**16**): Farbloses Öl, IR: C=CCO₂R 1720, 1650; C=CCO 1680, 1630 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 316.204 (7%) (C₂₀H₂₈O₃); —C₄H₇CO₂H 216 (31); 216 —CH₃ 201 (15); 216 —Isopren 148 (100); C₄H₇CO⁺ 83 (52). Die Verseifung wie bei **11** lieferte **13**.

3 α -O-Hex-2c-enoyl-*sencathenon* (**17**): Farbloses Öl, IR: C=CCO₂R 1717, 1640; C=CCO 1675, 1620 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 330.220 (2%) (C₂₁H₃₀O₃); C₃H₅ 41 (100).

$$[\alpha]_{24}^A = \frac{589}{-62.0} \quad \frac{578}{-64.8} \quad \frac{546}{-75.1} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-137.7^\circ} (c = 1.04).$$

CD-Maxima: $\Delta\epsilon_{367} = +0.1$; $\Delta\epsilon_{350} = +0.4$; $\Delta\epsilon_{336} = +0.5$; $\Delta\epsilon_{322} =$

0.4; $\Delta\epsilon_{273} = -0.5$; $\Delta\epsilon_{228} = -13.9$. **14**: $\Delta\epsilon_{363} = -0.25$; $\Delta\epsilon_{347} = -0.7$; $\Delta\epsilon_{333} = -0.8$; $\Delta\epsilon_{320} = -0.65$; $\Delta\epsilon_{216} = +8.4$.

Senecio rhomboideus Harv. (Herbar Nr. 77/126): 263 g Wurzeln ergaben 300 mg **18** und 200 mg **19**, während 1 kg oberirdische Teile 15 mg **20** lieferten.

Rhombondol (**18**): Farbloses Öl, IR: OH 3580; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 448.246 (0.2%) (C₂₅H₃₆O₇); —H₂O 430 (0.3); —C₄H₇CO₂H 348 (3); 348 —H₂O 330 (1); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

20 mg **18** erwärmte man in 2 ml Acetanhydrid unter Zusatz von 20 mg 4-Pyrrolidinopyridin auf 70°. Nach DC (Ether/Petrol-ether 1:1) erhielt man 15 mg **19**, nach IR- und NMR-Spektren identisch mit dem Naturstoff.

Rhombondolacetat (**19**): Farbloses Öl, IR: OAc 1750, 1235; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 490.257 (0.1%) (C₂₇H₃₈O₈); —AcOH 430 (0.3); —C₄H₇CO₂H 390 (2); C₄H₇CO⁺ 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^A = \frac{589}{-26.2} \quad \frac{578}{-27.2} \quad \frac{546}{-30.6} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-52.9^\circ} (c = 1.11).$$

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

LITERATUR

- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1333.
- Bohlmann, F. und Zdero, C. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 2912.
- Bohlmann, F. und Knoll, K. H. (1978) *Phytochemistry* **17**, 461.
- Bohlmann, K., Knoll, K. H., Zdero, C., Mahanta, P. K., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., Le Van, N., Abraham, W. R. und Natu, A. A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 965.
- Aebi, A., Waalea, T. und Büchi, J. (1958) *Pharm. Weekblad*, 397.
- Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 2640.
- Bohlmann, F., Ehlers, D. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 467.
- Herbst, D. und Djerassi, C. (1960) *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4337.