

NEUE FURANOEREMOPHILANE UND WEITERE INHALTSSTOFFE AUS SÜDAFRIKANISCHEN *SENECIO*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN†, CHRISTA ZDERO†, DIETER BERGER†, ALBERT SUWITA†, PRADIP MAHANTA† und C. JEFFREY‡

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

‡Royal Botanic Gardens, Kew, Richmond, Surrey, TW9 3AB, U.K.

(Eingegangen am 4 Mai 1978)

Key Word Index—*Senecio* spp.; *S. affinis*; *S. pyramidatus*; Compositae; new furanoeremophilanes; new cacalol derivatives; new acylpyrroles; chemotaxonomy.

Abstract—The investigation of further 27 South African and a few other *Senecio* species afforded in addition to known compounds 18 new furanoeremophilanes, most of them being cacalol derivatives, two new lactones, a new eudesmane derivative and four acyl pyrrole derivatives. The structures are elucidated by spectroscopic methods mainly. The chemical results on more than 140 species now available indicate much of chemotaxonomic interest. Together with the chemical data on related genera, the taxonomic situation of the subtribe Senecioninae is discussed in connection with the proposed new classification. The chemical data are in good agreement with this new arrangement.

EINLEITUNG

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der systematischen Untersuchung von Vertretern der grossen Gattung *Senecio* und denen der Nachbargattungen. Obwohl jetzt bereits sehr viel Material vorliegt, ist die chemotaxonomische Situation immer noch teilweise problematisch, wie die Ergebnisse von etwa 110, meist südafrikanischen *Senecio*-Arten zeigen [1–16]. Wir haben daher ca 30 weitere Arten in die Untersuchung einbe-

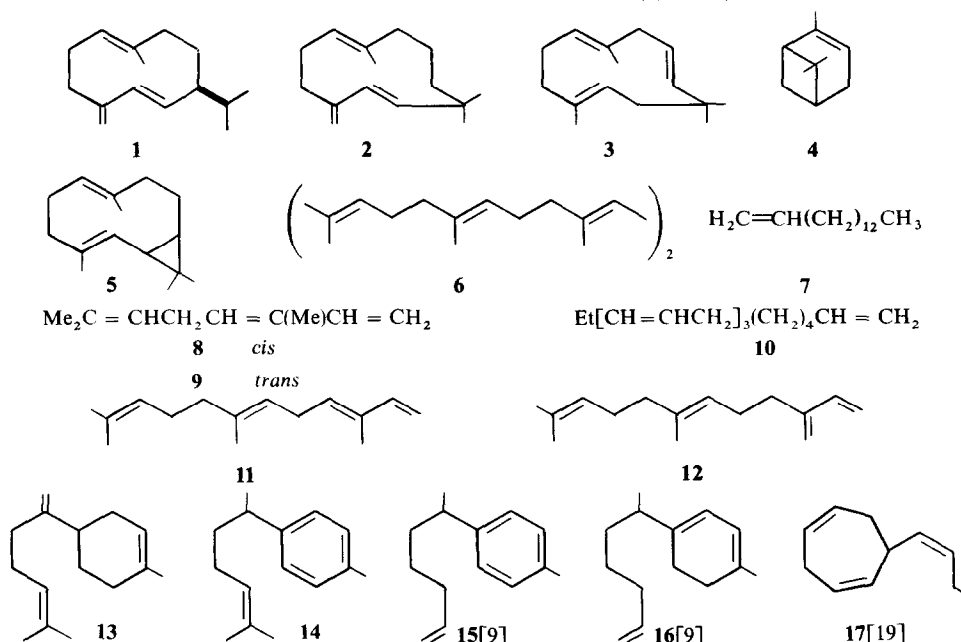
zogen. Die Ergebnisse zeigen, daß sich das bisherige Bild zwar weitgehend abrundet, daß jedoch immer noch offene Probleme zu klären sind.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die Untersuchungen von 33 weiteren *Senecio*-Arten haben neben bereits bekannten Verbindungen mehrere neue Verbindungen ergeben. Die isolierten Substanzen sind in den Schemata 1–3 zusammengestellt. Aus *Senecio affinis* DC. wurden neben bereits bekannten zehn neue Furanoeremophilane isoliert, bei denen es sich stets um Derivate des Cacalols bzw. des Cacalohastins handelt, während *S. pyramidatus* DC. neben neuen Furanoere-

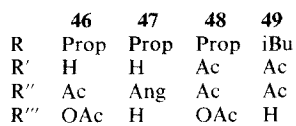
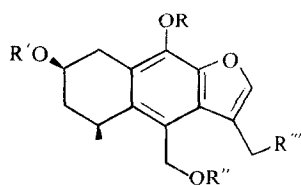
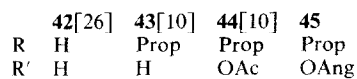
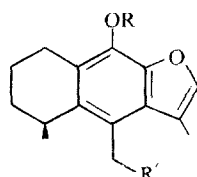
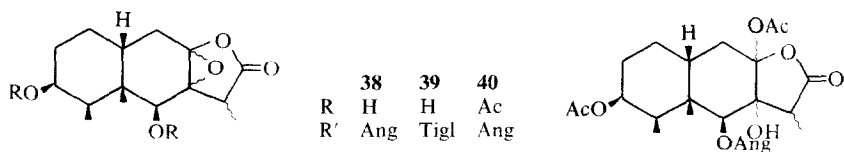
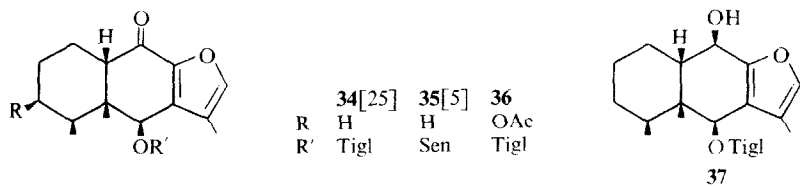
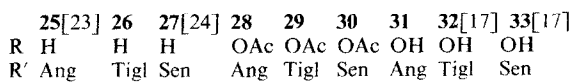
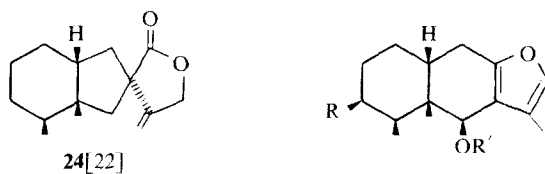
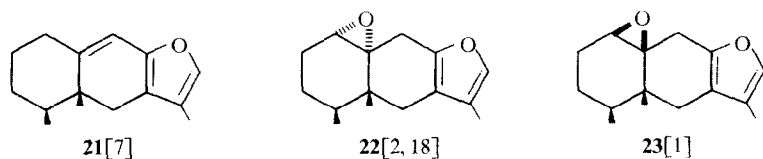
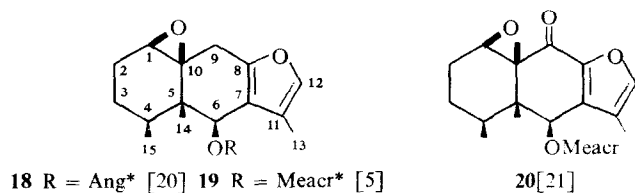
* 160. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 159. Mitt. Bohlmann, F. und Le Van, N. (1978) *Phytochemistry*, **17**, 1957.

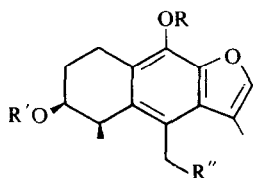
Schema 1. Kohlenwasserstoffe aus den *Senecio*-Arten.*



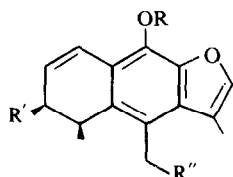
* in Klammern Literaturzitat.

Schema 2 Furanoeremophilane.

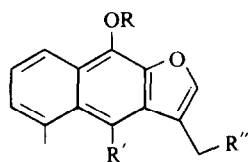




	50	51
R	Me	Prop
R'	Ac	H
R''	H	OAng



	52[27]	53[6]	54	55
R	Me	Me	Prop	Prop
R'	H	OAc	H	H
R''	H	H	OAng	OAc



	56[27]	57[28]	58[28]	59	60
R	Me	Me	Me	Prop	Prop
R'	Me	CHO	CHO	CH ₂ OAng	CH ₂ OAc
R''	H	OAc	OH	H	H

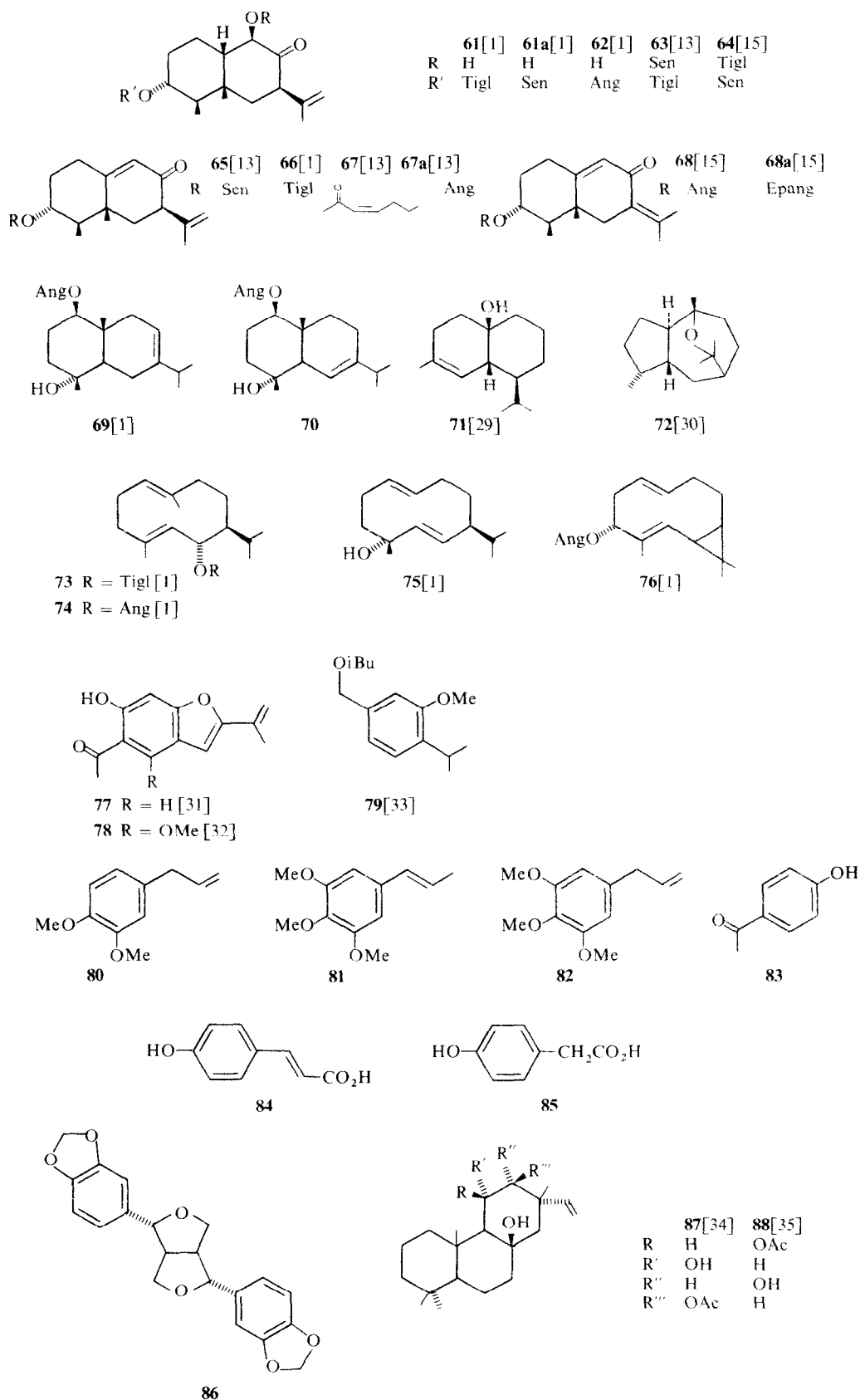
* Ang = Angeloyl; Meacr = 2-Methylacryloyl; Tigl = Tiglinoyl; Sen = Senecioyl; Epang = Epoxyangeloyl; Prop = Propionyl.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von **44–51** (CDCl₃) (δ-Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	45	46	47	48	49	50	51
1α-H	dd(br) 2.85	ddd 3.27	ddd 3.27	ddd 3.32	ddd 3.30	ddd 2.88	ddd 2.97
1β-H	ddd 2.60	dd 2.51	dd 2.51	dd 2.60	dd 2.58	ddd 2.78	dd 2.75
2α-H		ddd 4.35	ddd 4.35	m 5.38	m 5.38		
2β-H	m 1.80–1.86					m 1.91–2.01	m 1.91–2.01
3α-H		dddd 2.10	dddd 2.10	dddd 2.11	dddd 2.11	m 5.12	ddd 4.09
3β-H		ddd 1.86	ddd 1.86	ddd 1.92	ddd 1.91	—	—
4α-H	ddq 3.46	ddq 3.65	ddq 3.65	ddq 3.66	ddq 3.60	dq 3.47	dq 3.50
12-H	q 7.30	s(br) 7.64	q 7.31	s(br) 7.65	q 7.34	q 7.32	q 7.31
13-H	d 2.30	s 5.22	d 2.31	s 5.23	d 2.30	d 2.39	d 2.31
14-H	$\left\{ \begin{array}{l} d 5.57 \\ d 5.45 \\ d 1.24 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} d 5.53 \\ d 5.32 \\ d 1.28 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} d 5.54 \\ d 5.41 \\ d 1.28 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} d 5.53 \\ d 5.32 \\ d 1.32 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} d 5.47 \\ d 5.33 \\ d 1.31 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} s 2.53 \\ d 1.17 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} d 5.54 \\ d 5.44 \\ d 1.19 \end{array} \right.$
R	q† 2.73	q 2.74	q 2.72	q 2.74	dd 1.39	s 4.07	q 2.71
R'	t 1.35						t 1.34
R'	qq* 6.07			s 2.10	s 2.09	s 2.13	qq 6.07
	dq 1.95						dq 1.96
	dq 1.87						dq 1.93
R''		s 2.09	qq* 6.07	s 2.09	s 2.09		
			dq 1.95				
			dq 1.85				
R'''		s 2.09		s 2.09			

J (Hz): **J* = 7, 1; †*J* = 8; **45**: *J* (Hz) 1α, 1β = 17; 1α, 2α = 5; 1α, 2β = 2; 1β, 2α = 10; 1β, 2β = 7; 3α, 4 = 3.5; 3β, 4 = 10; 4, 15 = 7; 12, 13 = 1.5; 14, 14' = 12; **46–49**: *J* (Hz) 1α, 1β = 17; 1α, 2α = 7; 1β, 2α = 10; 2α, 3α = 5; 2α, 3β = 12; 3α, 4 = 2; 3β, 4 = 5; 4, 15 = 7; 12, 13 = 1.5; 14, 14' = 12; **50–51**: *J* (Hz) 1α, 1β = 17; 1α, 2α = 7; 1α, 2β = 2.5; 1β, 2α = 10; 1β, 2β = 7; 3, 4 = 5; 12, 13 = 1.5; 14, 14' = 12;

Schema 3. Diverse Verbindungen.



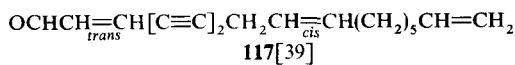
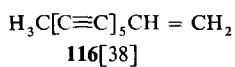
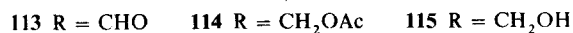
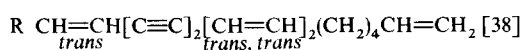
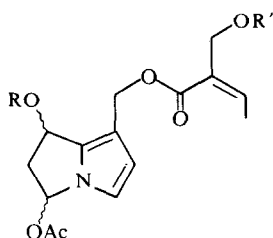
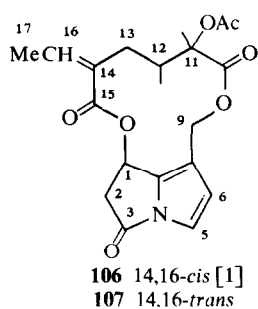
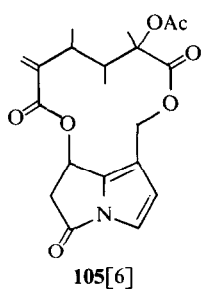
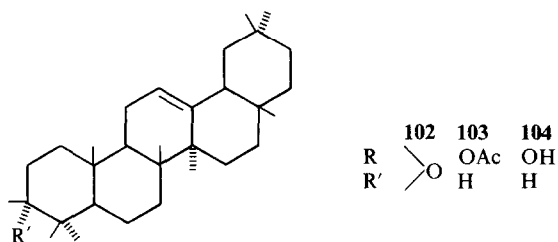
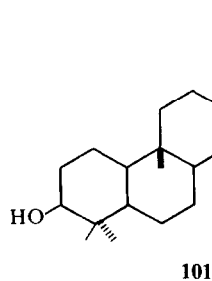
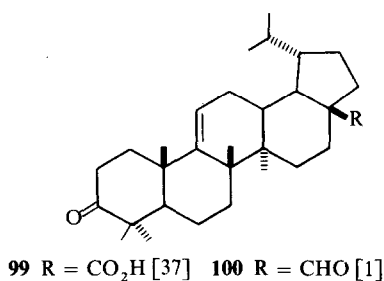
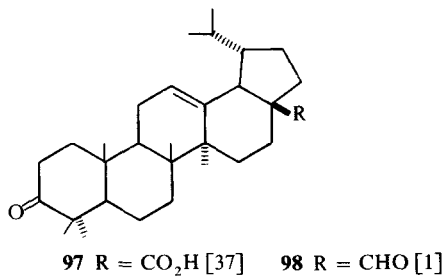
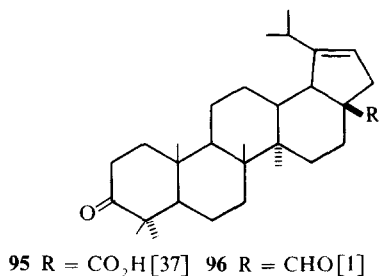
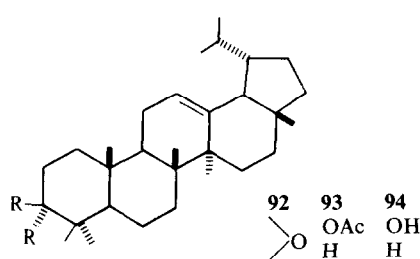
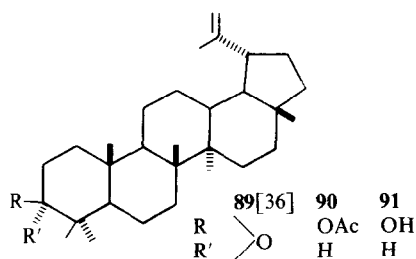


Tabelle 2. ^1H -NMR-Daten von **54**, **55**, **59** und **60** (CDCl_3)
(δ -werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	54	55	59	60
1-H	<i>dd</i> 6.61	<i>dd</i> 6.61	<i>d(br)</i> 7.89	<i>d(br)</i> 7.89
2-H	<i>ddd</i> 6.01	<i>ddd</i> 6.00	<i>dd</i> 7.37	<i>dd</i> 7.37
3-H	$\begin{cases} \alpha & \textit{dddd} 2.58 \\ \beta & \textit{ddd} 2.27 \end{cases}$	<i>dddd</i> 2.57	<i>d(br)</i> 7.33	<i>d(br)</i> 7.33
4-H	<i>m</i> 3.44	<i>ddd</i> 2.25	—	—
12-H	<i>q</i> 7.35	<i>m</i> 3.4	<i>q</i> 7.48	<i>q</i> 7.48
13-H	<i>d</i> 2.33	<i>q</i> 7.35	<i>d</i> 2.43	<i>d</i> 2.41
14-H	<i>s</i> 5.49	<i>d</i> 2.33	<i>s</i> 5.92	<i>s</i> 5.85
15-H	<i>d</i> 1.13	<i>s</i> 5.44	<i>s</i> 2.90	<i>s</i> 2.93
R	<i>q</i> 2.74†	<i>q</i> 2.74	<i>d</i> 2.87	<i>q</i> 2.88
	<i>t</i> 1.35	<i>t</i> 1.35	<i>t</i> 1.43	<i>t</i> 1.41
R'	<i>qq</i> 6.04*	<i>s</i> 2.10	<i>qq</i> 6.12	<i>s</i> 2.15
	<i>dq</i> 1.96		<i>dq</i> 1.98	
	<i>dq</i> 1.87		<i>dq</i> 1.90	

J (Hz): **J* = 7, 1; †*J* = 8; **54**: *J* (Hz) 1, 2 = 10; 1, 3 = 3; 2, 3 = 3; 2, 3' = 6; 3, 4 = 10; 3, 3' = 17; 3', 4 = 2; 4, 14 = 7; 11, 13 = 1.5. **59**, **60**: 1, 2 = 8; 11, 13 = 1.

† Nicht 1. Ordnung interpretierbar.

mophilanen zwei ungewöhnliche Lactone enthält, deren Konstitutionen wahrscheinlich gemacht werden konnte. Bei einigen Arten, erstmals auch aus einer südamerikanischen, werden erneut Acylpyrrole beobachtet.

Die Konstitution von **45** folgt eindeutig aus dem ^1H -NMR-Spektrum (s. Tabelle 1), vor allem wenn man die Daten mit denen von **44** [10] vergleicht. Das gilt teilweise auch für die Ester **46–49**. Jedoch mußte hier durch Entkopplungen die Position der *O*-Funktion am hydrierten Ring geklärt werden. Da die Signale für 1- und 4-H eindeutig zuzuordnen sind, ergibt sich aus den Doppelresonanzmessungen, daß die *O*-Funktion an C-2 stehen muß. Modell-Betrachtungen zeigen weiterhin, daß eine 2 β -Konfiguration vorliegen muß, um die beobachteten Kopplungen deuten zu können. Da im Spektrum von **57** das *ddd* 3.27 zweifellos dem quasi äquatorialständigen 1 α -H zuzuordnen ist, da dieses durch den Deshielding-Effekt der 9-Propionyloxygruppe beeinflusst wird, muß entsprechend das *dd* 2.57 dem 1 β -Hzukommen. Dieses zeigt jedoch eine große Kopplung mit dem 2-H, das demnach α -ständig stehen muß. Gleiche Überlegungen legen auch die 3 β -Konfigurationen der *O*-Funktion bei **50** und **51** fest. Die relative Stellung der

beiden Esterreste bei **51** folgt analog wie bei den übrigen Substanzen auch aus dem MS durch das Fragment $\text{M} - \text{H}_3\text{CCH}=\text{C}=\text{O}$, wodurch sich die Phenolesternatur des Propionyl-Restes zu erkennen gibt. Die Konstitutionen von **54** und **55** sowie die von **59** und **60** ergeben sich wiederum klar aus den NMR-Daten, wenn man sie mit denen der bereits bekannten Verbindungen vergleicht (s. Tabelle 2). Aus *S. pyramidatus* DC. isoliert man neben bekannten Verbindungen die *cis*-Furanoeremophilane **26, 28–30** und den Alkohol **31**. Die Konstitutionen folgen wiederum aus den ^1H -NMR-Spektren (s. Tabelle 3). Wie bei bereits bekannten Diestern dieses Typs läßt sich die relative Stellung der beiden Esterreste aus der Lage des Signals für 6-H entnehmen. Bei α, β -ungesättigten Esterresten an C-6 beobachtet man eine deutliche Tieffeldverschiebung des Signals für 6 α -H. Das ^1H -NMR-Spektrum von **31** entspricht denen der schon früher durch partielle Verseifung erhaltenen Alkohole **32** und **33** [17]. Außerdem isoliert man die Tiglinester **36** und **37**, deren Konstitutionen sich aus dem Vergleich der NMR-Daten mit denen bereits bekannter analoger Verbindungen ergibt (s. Tabelle). Sowohl die Wurzeln als auch die oberirdischen Teile enthalten weiterhin die beiden Lactone **38** und **39**. **38** liefert mit Acetanhydrid das Acetat **40**. Das Vorliegen von Fünfringlactonen erkennt man im IR-Spektrum an der Bande bei 1812 cm^{-1} . Auch die α, β -ungesättigten Esterreste geben sich im IR-Spektrum zu erkennen ($1725, 1655\text{ cm}^{-1}$), bei denen es sich nach den NMR-Daten um Angelica- und Tiglinsäureester handeln muß. Neben der ebenfalls aus dem IR-Spektrum zu entnehmenden OH-Gruppe müssen die beiden Verbindungen nach der massenspektroskopisch ermittelten Summenformel eine weitere *O*-Funktion enthalten. Das Vorliegen eines 7,8-Epoxids ist jedoch nur indirekt feststellbar. Neben der ungewöhnlichen Lage der Lacton-IR-Bande wird diese Annahme durch die NMR-Signale gestützt (s. Tabelle 4). Sowohl die Signale für das 6-H als auch die für 9-H erfordern, daß an C-7 und C-8 keine H-Atome stehen. Die Lage des Signals für das 6 α -H läßt es jedoch als sehr unwahrscheinlich erscheinen, daß eine 7,8-Doppelbindung vorhanden ist. Da weiterhin in den NMR-Spektren keine Signale vorhanden sind, die für Protonen an *O*-substituierten C-Atomen in Betracht kommen, bleiben nur die angegebenen Konstitutionen. Versuche, durch partielle Hydrolyse weitere Informationen zu erlangen, sind leider fehlgeschlagen. Bei der Acetylierung von **38** erhielt man allerdings neben **40** in

Tabelle 3. ^1H -NMR-Daten für **28–31**, **36** und **37** (270 MHz, CDCl_3)

	28	29	30	31	36 (C_6D_6)	37
3 α -H	<i>ddd</i> 5.34	<i>ddd</i> 5.34	<i>ddd</i> 5.34	<i>ddd</i> 4.36	<i>m</i> 5.15	
6 α -H	<i>s(br)</i> 6.47	<i>s(br)</i> 6.43	<i>s(br)</i> 6.40	<i>s(br)</i> 6.40	<i>s(br)</i> 6.59	<i>s(br)</i> 6.13
9 β -H	<i>dd(br)</i> 2.87	<i>dd(br)</i> 2.87	<i>dd(br)</i> 2.85	<i>dd(br)</i> 2.85		<i>m</i> 4.70
9 α -H	<i>d(br)</i> 2.31	<i>d(br)</i> 2.31	<i>d(br)</i> 2.31	<i>d(br)</i> 2.32		—
10-H					<i>dd</i> 2.63	
12-H	<i>s(br)</i> 7.04	<i>s(br)</i> 7.04	<i>s(br)</i> 7.04	<i>s(br)</i> 7.02	<i>s(br)</i> 6.86	<i>s(br)</i> 7.15
13-H	<i>d</i> 1.85	<i>d</i> 1.80	<i>d</i> 1.84	<i>d</i> 1.81	<i>s(br)</i> 1.67	<i>d</i> 1.94
14-H	<i>s</i> 1.04	<i>s</i> 1.03	<i>s</i> 1.00	<i>s</i> 0.98	<i>s</i> 1.15	<i>s</i> 1.03
15-H	<i>d</i> 0.95	<i>d</i> 0.95	<i>d</i> 0.94	<i>d</i> 0.95	<i>d</i> 0.78	<i>d</i> 0.85
OAc	<i>s</i> 2.04	<i>s</i> 2.03	<i>s</i> 2.03	—	<i>s</i> 1.81	
OCOR	<i>qq</i> 6.10	<i>qq</i> 6.91	<i>qq</i> 5.73	<i>qq</i> 6.10	<i>qq</i> 6.85	<i>qq</i> 6.87
	<i>dq</i> 2.02	<i>dq</i> 1.80	<i>d</i> 2.01	<i>dq</i> 2.01	<i>dq</i> 1.41	<i>dq</i> 1.78
	<i>dq</i> 1.93	<i>dq</i> 1.88	<i>d</i> 1.91	<i>dq</i> 1.92	<i>dq</i> 1.77	<i>dq</i> 1.84

J (Hz) bei **28–31**: 2 α , 3 α = 5; 2 β , 3 α = 10; 3 α , 4 α = 5; 4, 15 = 7; 9 α , 9 β = 17; 9 β , 10 α = 5; 12, 13 = 1; 4', 5' = 3, 5 = 1; bei **36**: 1 α , 10 β = 8; 1 β , 10 β = 4.5; 4, 15 = 7; OAng und OTigl: 3', 4' = 7; OSen 3', 4' = 3', 5' = 1.5.

Tabelle 4. ^1H -NMR-Daten von **38–41** (270 MHz, CDCl_3)

	38	39	40	41
3 α -H	ddd 4.15	ddd 4.13	ddd 5.05	ddd 5.06
6 α -H	s 5.72	s 5.68	s 5.78	s 6.06
9 α -H	d(br) 2.20	d(br) 2.19	d(br) 2.20	} m 2.30
9 β -H	dd 2.44	dd 2.43	dd 2.43	
11-H	q 2.93	q 2.93	q 2.92	q 3.01
13-H	d 1.25	d 1.22	d 1.26	d 1.36
14-H	s 0.98	s 0.99	s 0.98	s 1.04
15-H	d 0.91	d 0.90	d 0.90	d 0.90
OCOR	qq 6.27	qq 6.96	qq 6.23	qq 6.22
	dq 2.07	dq 1.87	dq 2.07	dq 2.06
	dq 1.95	dq 1.89	dq 1.95	dq 1.87
OAc	—	—	s 2.00	s 2.06
				s 2.17

$J(\text{Hz})$: 2 α ,3 α = 5; 2 β ,3 α = 11; 3 α ,4 α = 5; 4 α ,15 = 7; 9 α ,9 β = 15; 9 β ,10 β = 7; 11,13 = 7;
 OAng und OTigl.: 3',4' = 7; 3',5' = 4',5' = 1.

kleiner Menge eine Verbingung, bei der es sich nach dem MS um das Acetolyse-Produkt von **40** handelt. Das NMR-Spektrum zeigt, daß ein Diacetat entstanden ist, die Menge reichte jedoch nicht aus, um die Konstitution dieses Produktes eindeutig festzulegen. Wahrscheinlich handelt es sich um **41**. Die Konfiguration an C-7, C-8 und C-11 für **38–41** kann nicht angegeben werden, während die *cis*-Annelierung der Sechsringe aus den Kopplungen $J_{9,10}$ zu entnehmen ist. Auf die 6 α -Konfiguration wird nur aus Analogie zu mehr als 100 anderen Eremophilanen geschlossen.

Eine erneute Untersuchung der Stereochemie des Epoxids **22** bzw. **23**, das bereits früher aus *Senecio sylvaticus* L. isoliert wurde [2, 18], ist jetzt möglich geworden, da wir jetzt beide Isomere isoliert haben. Eingehende ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen (s. Tabelle 5) führen zu dem Schluss, daß es sich bei dem aus *S. sylvaticus* und aus *S. hirsutifolius* isolierten Isomeren um das α -Epoxid und bei dem aus *S. ruthenensis* [1] um das β -Epoxid handelt. Wie ein Vergleich der ^1H -NMR-Signale zeigt, beobachtet man vor allem für

9 α -, 9 β -, 14- und 15-H deutliche Unterschiede. Modell-Betrachtungen zeigen klar, daß bei **22** das 9 α - und bei **23** das 9 β -H in den Deshieldingbereich der Epoxy-Gruppe gelangt. Entsprechendes gilt für die 4-Methylgruppe, die nur bei **23** in den Deshieldingbereich gelangt. Alle übrigen Unterschiede sind an Hand der Modelle gut verständlich, wobei für **22** eine Konformation mit äquatorialer und bei **23** mit axialer Methylgruppe an C-4 wahrscheinlich ist, wenn man die beobachteten Kopplungen und Unterschiede in den chemischen Verschiebungen berücksichtigt. Auch die Eu(fod) $_3$ -Shifts stützen die Zuordnungen. Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Signale ist gut mit der Stereochemie vereinbar. Auffällig ist vor allem der Unterschied in der chemischen Verschiebung von C-14 und C-1 (Tabelle 5).

Die Konstitution des Angelicats **70** ergibt sich aus dem Vergleich der NMR-Daten mit denen von **69** [1].

Das Acylpyrrol **107** ist isomer mit dem schon früher isolierten *cis*-Isomeren **106** [1] (C-17 *cis* zu C-15). Entsprechend läßt sich die Konstitution eindeutig aus dem NMR-Spektrum entnehmen (s. Tabelle 6). Das gilt

Tabelle 5. NMR-Daten von **22** und **23** (CDCl_3)

H		22 $\Delta^\dagger$	C	^{13}C	H		23 $\Delta^\dagger$	C	^{13}C
1 β	dd 3.07	1.76	1	d 63.4	1 α	d 3.10	2.13	1	d 59.0
2 α	} m 1.97	0.77	2	t 23.0	2 α	m 1.84	0.74	2	t 21.2
2 β		0.58	3	t 25.4	2 β	m 2.03	1.15	3	t 24.3
3 α		0.57	4	d 33.7	3 α	m 1.34	0.69	4	d 38.0
3 β	m 1.23	0.41	5	s 36.0	3 β	m 1.70	0.72	5	s 35.3
4 α	ddq 1.79	1.17	6	t 31.3	4 α	ddq 1.50	0.69	6	t 33.0
6 α	dd(br) 2.27	0.95	7	s 119.9	6 α	d 2.25	0.35	7	s 119.9
6 β	dd 2.42	0.50	8	s 146.4	6 β	d(br) 2.70	0.67	8	s 146.6
9 α	dddd 3.22	0.77	9	t 31.2	9 α	d 2.12	1.24	9	t 31.1
9 β	dd 2.11	1.36	10	s 63.6	9 β	d(br) 3.13	1.04	10	s 64.1
12	s(br) 7.08	0.05	11	s 116.4	12	s(br) 7.07	0.13	11	s 116.5
13	d 1.92	0.06	12	d 137.7	13	d 1.92	0.19	12	d 137.9
14	s 0.93	0.58	13	q 8.0	14	s 1.13	0.82	13	q 8.0
15	d 0.85	0.28	14	q 14.5	15	d 1.10	0.76	14	q 20.8
			15	q 15.4				15	q 15.8

$J(\text{Hz})$ **22**: 1 β ,2 α = 1 β ,2 β = 2.5; 3 α ,4 α = 4; 3 β ,4 α = 12; 4 α ,15 = 7; 6 α ,6 β = 17; 6 α ,9 β = 1; 6 β ,9 β = 2; 6 β ,9 α = 1; 9 α ,9 β = 17; 9 β ,12 = 1; 12,13 = 1.5.

23: 1 α ,2 α = 5; 3 α ,4 α = 3 β ,4 α = 3.5; 4 α ,15 = 7; 6 α ,6 β = 17; 9 α ,9 β = 17; 12,13 = 1.5.

$^\dagger \Delta$ -Werte nach Zusatz von ca 0.2 Äquivalenten Eu(fod) $_3$.

Tabelle 6. ^1H -NMR-Daten von **107**, **110–112** (270 MHz, CDCl_3)

	107	110–112*	$J(\text{Hz})$
1-H	<i>dd</i> 5.76	<i>d</i> 6.09	$1,2\alpha = 7$
2 α -H	<i>dd</i> 3.09	<i>ddd</i> 3.20	$2\alpha,2\beta = 15$
2 β -H	<i>dd</i> 3.76	<i>d(br)</i> 2.62	$2\alpha,3 = 6$
3-H	—	<i>d</i> 6.56	
5-H	<i>d</i> 7.11	<i>d</i> 6.84	$5,6 = 3$
6-H	<i>d</i> 6.57	<i>d</i> 6.30	$9,9' = 12,5$
9-H	<i>d</i> 5.47	<i>d</i> 5.23	
9'-H	<i>d</i> 4.70	<i>d</i> 5.09	
13-H	<i>d(br)</i> 2.35		
13'-H	<i>dd</i> 2.35		
16-H	<i>q(br)</i> 6.93		
17-H	<i>d</i> 1.86		
18-H	<i>d</i> 0.97		
19-H	<i>s</i> 1.68		
OAc	<i>s</i> 2.14		

$J(\text{Hz})$: bei **107**: $1,2\alpha = 7,5$; $1,2\beta = 3$; $2\alpha,2\beta = 19$; $5,6 = 3$; $9,9' = 11,5$; $12,18 = 7$; $12,13 = 10$; $13,13' = 14$; $16,17 = 7$.

* $\text{OCOC}(\text{CH}_2\text{OR})=\text{CHCH}_3$ (R = Tigl) *q* 6.37, *d* 2.07, *s* 4.77, *q* 6.85, *s* 1.77, *s(br)* 1.79; (R=Sen) *q* 6.37, *d* 2.07, *s* 4.73; *qq* 5.66, *d* 2.14, *d* 1.88; (R=Ang): *q* 6.37, *d* 2.07, *s* 4.70; *qq* 6.09, *dq* 1.98, *dq* 1.87.

auch für die nicht völlig trennbaren Pyrrole **110–112**, deren NMR-Daten denen der früher isolierten analogen Pyrrole **108** und **109** [6] (s. Tabelle 6), entsprechen. Die partielle Verseifung liefert die entsprechenden Pyrrolaldehyde [6]. Offensichtlich sind derartige Derivate von den bei *Senecio*-Arten weitverbreiteten Pyrrolizidin-Alkaloiden ebenfalls häufiger zu finden.

Bemerkenswert ist die Isolierung von Ectocarpin (**17**) aus den oberirdischen Teilen von *S. isatideus*. **17** ist bisher nur als Sexuallockstoff aus Algen isoliert worden [19]. Wie bereits früher beobachtet, enthalten die sukku-lenten Arten vor allem Triterpene und keine Eremophilene. An ihre Stelle treten verschiedene andere Sesquiterpene, deren Konzentration jedoch gering ist. Wiederum findet man auch bei einigen Arten aromatische Verbindungen mit recht unterschiedlicher Konstitution (**77–86**).

Überblickt man das jetzt vorliegende Material über die Gattung *Senecio* und das der Nachbargattungen, so erkennt man, daß die chemischen Daten weitgehend mit der vorläufigen Neuklassifizierung der Subtribus Senecioninae [40] in Einklang stehen, wobei gewisse taxonomisch problematische Eingruppierungen erst durch die chemischen Daten möglich waren (s. Tabelle 7). Bei dieser Neugruppierung wird die Subtribus in drei Hauptgruppen—die 'Cacaloiden', die 'Tephroseroiden' und die 'Senecionoiden'—eingeteilt, wobei die meisten Arten und Gattungen der dritten Gruppe zugerechnet werden. Alle drei Gruppen lassen sich weiter unterteilen. Für die ganze Subtribus sind offenbar Pyrrolizidin-Alkaloide und Eremophilane charakteristisch. Letztere sind in fast allen Untergruppen als Furanoeremophilane zu finden. Jedoch findet man in den meisten Gruppen auch einzelne Arten, die keine derartigen Verbindungen synthetisieren. An ihre Stelle treten häufig, oft in hoher Konzentration, Triterpene, vor allem vom Lupan-Typ, sowie Eudesmane und teilweise Acylpyrrole, die sich von den Pyrrolizidin-Alkaloiden ableiten.

Zweifellos kann man davon ausgehen, daß alle Compositen die Fähigkeit besitzen, einfache Sesquiterpene zu synthetisieren. In der Subtribus Senecioninae gibt es

offenbar spezifische Enzymsysteme, die die Überführung der Germacrene in Eremophilene möglich machen. Nur in wenigen kleineren Untergruppen ist diese Fähigkeit nicht zu beobachten. Im Laufe der Evolution haben diese Arten offenbar die entsprechenden Enzyme verloren, während wiederum bei den meisten neue Enzymsysteme entstanden sind, die eine weitgehende Umwandlung in hochsubstituierte Furanoeremophilane ermöglichen, die neben den Pyrrolizidin-Alkaloiden wahrscheinlich als Abwehrstoffe gegen Säugetiere und Insekten nützlich sind. Durch Veränderung der Lebensformen sind derartige Verbindungen evtl. teilweise überflüssig geworden und es haben sich Arten und Untergruppen entwickelt, die nur noch wenig spezialisierte Inhaltsstoffe enthalten. Hierher gehören wahrscheinlich die Arten, die sich zu sukku-lenten (IXk) oder zu einjährigen bzw. Kletterpflanzen (IXi) entwickelt haben, weiterhin die spezialisierten insularen Arten der Gruppe IXi und die scandenten der Gruppe XI. Auffällig ist auch das Fehlen charakteristischer Sesquiterpene in der Gruppe IXe, die teilweise durch C_{17} -Acetylene ersetzt sind, während für IXd ein besonderer Sesquiterpen-Typ charakteristisch ist. In der Gruppe IXg ist auffällig, daß die purpurrot blühenden Arten meistens hochoxydierte Eremophilane enthalten. Recht klar abgegrenzt ist die Gruppe Xa (Gattung *Euryops*), während bei Xb (*Othonna*) mehrere Arten wiederum die Fähigkeit, stark oxydierte Furaneremophilane zu synthetisieren, verloren haben. In der 'gynuroiden' Gruppe ist besonders die Gattung *Cineraria* klar durch ihre Inhaltsstoffe charakterisiert. Die enge verwandtschaftliche Beziehung zwischen *Gynura* und *Crassocephalum* gibt sich durch das gemeinsame Vorkommen eines sehr speziellen Cumarinterpens zu erkennen. In einigen Fällen ist die Eingruppierung bestimmter Arten oder Gruppen noch problematisch, sie sind durch ein Fragezeichen gekennzeichnet. Zweifellos muß man jedoch noch zahlreiche weitere Arten untersuchen und auch die taxonomische Klassifizierung muß weiter abgesichert werden, bevor sich ein wirklich klares Gesamtbild der Subtribus Senecioninae ergibt. Die Arten und Gattungen der Subtribus Liabinae sind offenbar kaum verwandt mit den hier behandelten. Die taxonomischen Daten und auch die chemischen sprechen für eine Stellung nahe der Vernoniaeae.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; NMR: Bruker WH 270, δ -Werte, TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . Die lufttrockenen Pflanzenteile extrahierte man mit Ether/Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Sigel, Akt. St. II) und anschließend weiter durch mehrfache DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether/Petrol = E/PE-Gemische. Die isolierten Verbindungen sind in den Tabellen 8 und 9 wiedergegeben. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Verbindungen. Die Mengenangaben sind z.T. bei schwer trennbaren Gemischen aus den NMR-Spektren abgeschätzt.

3 β -Acetoxy-6 β -angeloyloxy-10 β -H-furanoeremophilan (**28**). Farbloses Öl, IR: OAc 1740, 1250; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650 cm^{-1} . MS: M^+ *m/e* 374.209 (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_8$ 374.209) (1%); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 274(12); 274 $-\text{AcOH}$ 214(12); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); 83 $-\text{CO}$ 55(50); CO^+ 43(55).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-58} \quad \frac{578}{-61} \quad \frac{546}{-71} \quad \frac{436 \text{ nm}}{-130} \quad (c = 2.1).$$

Tabelle 7. Vorläufige Klassifizierung der Arten der Subtribus Senecioninae und ihre Hauptinhaltsstoffe*

	PA†	FF	BFE	ER	B	GF	AP	EU†P	Diverse
A. Cacaloide Gruppe									
I. Insulares‡									
II. Holzige Cacaloide									
(a) <i>Brachyglottis</i> , § <i>S. kirkii</i>	+								
(b) <i>S. greyi</i>	?	++		+					
(c) <i>Bedfordia</i>	?	+		+					DT ++ Xanthane ++ +
(d) <i>S. yegua</i>	?								TT ++
(e) <i>S. praecox</i>	?	++							
<i>S. petasites</i>	+	++	+						C ₁₇ A +
<i>Roldana</i>	?		++						
<i>Tetradymia</i>	?	++							
(f) <i>S. salignus</i>	?	++							
<i>Gynoxys</i>	?	++							C ₁₇ A +
III. Krautige Cacaloide									
(a) <i>Adenostyles</i>	+	++							TT + H ₃ C ≡ ₅ = +
<i>S. platyphyllodes</i>	+			++		+			Oxepin + H ₃ C ≡ ₅ = +
(b) <i>Cacalia</i>	+		++	+					TT + BA + DT(+) +
<i>Syneilesis</i>	+								C ₁₆ A + T +
(c) <i>Ligularia</i>	+	(+)		++				(+)	ERL + BA + H ₃ C = ₅ = +
<i>Farfugium</i>	+		++						IFE +
<i>S. vellerus</i>		++							
(d) <i>Petasites</i>	+	+		++					BA + ERL + Alben +
<i>Homogyne</i>	?						+		BA +
(e) <i>Tussilago</i>	?			++					TT + ERL +
<i>Doronicum</i>	+							++	H ₃ C ≡ ₅ = +. TY +
B. IV. Tephrosoide Gruppe									
<i>S. rivularis</i>	+								
<i>S. brachychaetus</i>	?	++							TT +
<i>S. capitatus</i>	?			++					
<i>S. aucheri</i>	?						+	+	
<i>S. helentis</i>	?								Humulen +
V. Nennosenecio‡									
C. Senecionoide Gruppe									
Palustres.									
VI.									
(a) <i>S. digitalifolius</i>	?	+	++						
<i>S. panduriformis</i>	?	+	++						
<i>S. guthlambanus</i>	?	+	++						
<i>S. inornatus</i>	?		++						
<i>S. affinis</i>	?		++						
<i>S. macrospermus</i>	?		++						
<i>S. mauriciae</i>	?	+	++						
(b) <i>S. pululosus</i>	+	+	+						
<i>S. umbrosus</i>	?	++							
<i>S. ruthenensis</i>	?	++							
<i>S. jacquinianus</i>	?	++							
<i>S. tournefortii</i>	+	++							
<i>S. nemorensis</i>	+	++							
<i>S. fuchsii</i>	+	++							
<i>S. doronicum</i>	?	++							
<i>S. fluviatilis</i>	+	++							
<i>S. macrophyllus</i>	+	++							
<i>S. doria</i>	+	++							
<i>S. coriaceus</i>	?	++							
<i>S. arachnoides</i>	?	++							
(c) <i>S. warszewiczii</i>	?			++			+		
(d) <i>S. tomentosus</i>	+								
<i>S. aureus</i>		++	+						
<i>S. bupleuroides</i> §	+								
<i>S. triangularis</i> §, <i>S. renardii</i> §	+								
VII. Austroamericanae									
<i>S. suaveolens</i>	?	++	+	+					
<i>S. teretifolius</i>	?	++							
VIII. Neotropicae									
<i>S. scytophyllus</i>	?	+	+						
<i>S. deppeanus</i>	?	++							
<i>Pseudogynoxis</i>	?								Polyene
IX. Eusenecionoide									
(a) <i>S. othonnae</i>	+	+	++						CE +
<i>S. erraticus</i>	+	++							
<i>S. jacquinianus</i>	?	++							
(b) <i>S. maritimus</i>	+	+	++						C ₁₇ A +
<i>S. cineraria</i>	+	+	++						C ₁₇ A +

Tabelle 7—Fortsetzung

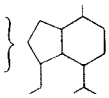
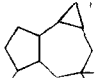
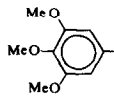
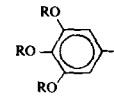
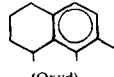
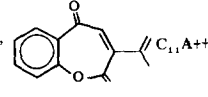
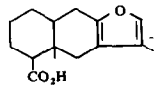
	PA ⁺	FE	BFE	ER	B	GE	AP	EUP	Diverse
<i>S. jacobea</i>	+	++						C ₁₇ A +	
<i>S. lyratifolius</i>	?	++						C ₁₇ A +	
<i>S. chrysanthemoides</i>	+	+						C ₁₆ A +, CE +, TT +	
(c) <i>S. bicolor</i>	?		++						
<i>S. grandidentatus</i>	?							C ₁₇ A +	
<i>S. crucifolius</i>	+							C ₁₇ A +	
<i>S. palmatus</i>	+							C ₁₄ A +	
<i>S. subalpinus</i>	+							CE +	
<i>S. ulpinus</i>	+							CE +	
<i>S. aquaticus</i>	?							CE +	
<i>S. pseudoarnica</i> §	+								
<i>S. incanus</i> §	+								
<i>S. morrisonensis</i> §	+								
(d) <i>S. abrotanifolius</i>	?			+					
<i>S. adonidifolius</i>	?								 + CE + - CE +
(e) <i>S. hupicuroides</i>	+								
<i>S. latifolius</i>	+								
<i>S. adnatus</i>	+								
<i>S. hygrophilus</i>	?								
<i>S. isatideus</i>	?								
<i>S. lineatus</i>	?								
<i>S. semineus</i>	?								
<i>S. glaberimus</i>	+								
<i>S. pinifolius</i>	?								
<i>S. brevitobus</i>	?								
<i>S. haygarthii</i>	?								
<i>S. hastatus</i>	?								
<i>S. paniculatus</i>	?								
<i>S. iticifolius</i>	+								
(f) <i>S. polvanthemoides</i>	?	++				+			
<i>S. pterophorus</i>	+	++				+			
<i>S. hypochaerideus</i>	?	++							
<i>S. hirsutitobus</i>	?	+							
<i>S. medley-woodii</i>	?	++							
<i>S. pyramidatus</i>	?	---							
<i>S. umbellatus</i>	?	++							
<i>S. rigidus</i>	?	++							
<i>S. elegans</i>	?	++							
<i>S. glastifolius</i>	?	++							
<i>S. grandiflorus</i>	?	++							
<i>S. lanceus</i>	?	++							
<i>S. ruthenensis</i>	?	++							
<i>S. douglasii</i> §	+								
<i>S. scandens</i> §	+								
<i>S. brasiliensis</i> §	+								
(g) <i>S. inaequidens</i>	?	++				+			
<i>S. harveianus</i>	?	++				+			
<i>S. seniensis</i>	?	++							
<i>S. halimifolius</i>	+	+	++				+		
<i>S. oxyodontus</i>	?			+					
<i>S. pubigerus</i>	?			+		+			
<i>S. longifolius</i>	?			++					
<i>S. sandersonii</i>	?	+		(+)					
(h) <i>S. erubescens</i>	?		++						
<i>S. purpureus</i>	?		++						
<i>S. variabilis</i>	?		++						
<i>S. rhyncholaenus</i>	?		+						
<i>S. polyodon</i>	?		++						
<i>S. gerardii</i>	?		++						
<i>S. speciosus</i>	?		++						
<i>S. grisebachii</i>	+		++						
<i>S. scuposus</i>			++						
(i) <i>S. lautus</i>	+	++							
<i>S. sylvaticus</i>	+	++	+						
<i>S. viscosus</i>	+		++						
<i>S. lividus</i>	?								
<i>S. aegypticus</i>	?								
<i>S. gallicus</i>	?								
<i>S. vernalis</i>	+						++		
<i>S. squalidus</i>	+						++		
<i>S. rodriguezii</i>	?						++		

Tabelle 7—Fortsetzung

	PA†	FE	BFE	ER	B	GE	AP	EUP	Diverse
<i>S. rupestris</i>	?							++	
<i>S. leucanthemifolius</i>	?							++	
<i>S. aetnensis</i>	?						+	+	
<i>S. joppensis</i>	?							++	
<i>S. vulgaris</i>	+								CE +
<i>S. echinatus</i>	?							++	
<i>S. tussilaginis</i>	?							++	
<i>S. cruentus</i>	+							++	
<i>S. webbii</i>	?							++	
<i>S. desfontainii</i>	+								
<i>S. oxyriifolius</i>									 +
<i>S. rhomboideus</i>									OGE +
<i>S. angulatus</i>	+								—
(k) Sukkulente									
<i>S. acaulis</i>	?							TT ++	
<i>S. archeri</i>	?							TT ++, OGE +	
<i>S. articulatus</i>	?							TT ++, OGE +	
<i>S. barbertonicus</i>	?						+	TT ++	
<i>S. crassulifolius</i>	?							TT ++, OGE +, OED +	
<i>S. ficoides</i>	?							TT ++, OGE +	
<i>S. radicans</i>	?							TT ++	
<i>S. serpens</i>	?							TT ++, OED +	
<i>S. viminalis</i>	?							TT ++	
<i>S. phonolithicus</i>	?							TT ++, OGE +, OED +	
IXb. Gynuroide									
(a) <i>S. helminthoides</i>	?								 +, TT
<i>S. macroglossus</i>	?								 +
<i>S. syringifolius</i>	?								(Germacren D +)
<i>S. stuhlmannii</i>	?								(Germacren D +)
<i>S. tamoides</i>	+								—
<i>S. brachypodus</i>	?								GE
(b) <i>Gynura</i>	?								H ₂ C≡C +, Cumarinterpen +
<i>Emilia</i>	+								C ₁₂ A +, CE +
<i>Crassocephalum</i>	?								Cumarinterpen +
(c) <i>S. longiflorus</i>	?						+		Bisabolender.
<i>Kleinia kleiniioides</i>	?						+		GE +
<i>Notonia</i>	?								TT +
(d) <i>Cineraria</i>	?				++				 +, TT+,  C ₁₁ A++
<i>S. deltoideus</i>	?								C ₁₁ A +, C ₁₇ A +, CE +
<i>Steirodiscus</i>	?								C ₁₁ A
<i>Lopholaena</i>	?	+		+					BA +
X. Othonnoide									
(a) <i>Euryops</i> (37 Arten)	?	+++	+	+					(3 Arten nur ER)
(b) <i>Othonna</i> (18 Arten)	?	+++	(+)						TT + (vor allem  -Derivate)
<i>O. capensis</i> , <i>O. carnosa</i>	?								—
<i>O. cylindrica</i> , <i>O. floribunda</i>	?								DT +
<i>O. opima</i> , <i>O. patula</i>	?								—
XI. Synotoide									
<i>S. cissampelinus</i>	?			x			+		} Acylpyrrolidiester und Pyrrolizindidiester§
<i>S. mikunoides</i>	+						+		

* Einige bisher nicht untersuchte Gruppen sind nicht im Schema aufgenommen.

 † PA = Pyrrolizidinalkaloide; FE = Furanoeremophilane; BFE = Aromatische Furanoeremophilane; ER = stark oxydierte Eremophilane; B = stark oxydierte Bisabolene; AP = Acylpyrrole; EUP = Euparinderivate; DT = Diterpene; TT = Triterpene; C₁₁A = C₁₁-Acetylene; BA = Bakkenolide; ERL = Eremophilide; IFE = isom. Furanoeremophilane; TY = Thymolderivate; GE = stark oxydierte Germacrene; ED = oxydierte Eudesmane; CE = Chinolester.

‡ Nicht untersucht.

§ Nur auf Alkaloide.

Tabelle 8. *Senecio*-Arten, die Furanoeremophilane enthalten

Pflanze*	g†	Wurzeln	g‡	Oberirdisch
<i>Senecio affinis</i> DC. (77/216, Natal)	35	20 mg 2 , 77 mg 42 , 30 mg 43 , 50 mg 44 , 35 mg 45 , 10 mg 47 , 3 mg 50 , 25 mg 51 , 55 mg 52 , 3 mg 53 , 15 mg 54 , 15 mg 55 , 50 mg 56 , 95 mg 57 , 15 mg 58 , 20 mg 59 , 80 mg 60	50	90 mg 46 , 10 mg 47 , 10 mg 48 , 10 mg 49
<i>S. albanensis</i> DC. var. <i>doronicoiflorus</i> (DC.) Harv. (77/192, Natal)	7	nichts Definierites	13	2 mg 1 , 1 mg 52
<i>S. brevidentatus</i> M.D. Henderson (77/159, Natal)	30	6 mg 52 , 4 mg 56 , 20 mg 57 , 2 mg 58	10	nichts Definiertes
<i>S. chrysocoma</i> Meerburgh (77/200, Natal)	110	5 mg 1 , 20 mg 18	80	25 mg 1 , 5 mg 5 , 5 mg 18 , 20 mg 19 , 100 mg 20
<i>S. gathlambanus</i> Hilliard (77/270, Natal)	3	10 mg 42 , 30 mg 44 , 5 mg 45	5	10 mg 11 , 50 mg 44
<i>S. hirsutifolius</i> Hilliard (77/156, Natal)	120	80 mg 21 , 700 mg 22	90	6 mg 1 , 5 mg 5 , 10 mg 21 , 6 mg 22
<i>S. paludaffinis</i> Hilliard (7/131, Natal)	16	2 mg 52 , 2 mg 53 , 2 mg 56 , 40 mg 57	10	3 mg 14 , 8 mg 15 , 5 mg 16 , 2 mg 57 , 2 mg 86
<i>S. pyramidatus</i> DC. (77/325, Natal)	80	10 mg 3 , 40 mg 24 , 45 mg 25 , 105 mg 26 , 21 mg 27 , 120 mg 28 , 80 mg 29 , 8 mg 30 , 210 mg 31 , 70 mg 32 , 30 mg 33 , 70 mg 34 , 20 mg 35 , 40 mg 36 , 3 mg 37 , 2 mg 38 , 2 mg 39	65	4 mg 3 , 15 mg 24 , 2 mg 28 , 4 mg 29 , 3 mg 34 , 2 mg 36 , 3 mg 38
<i>S. sandersonii</i> Harv. (77/187, Natal)	80	26 mg 13 , 5 mg 51 , 20 mg 87 ‡, 7 mg 88 ‡	180	20 mg 1

* in Klammern Herbar Nr. und Herkunft.

† Mengen in Gramm.

‡ durch Verwechslung des Extrakts. Keine Senecio-Inhaltsstoffe.

Tabelle 9. *Senecio*-Arten, die keine Furanoeremophilane enthalten

Pflanze	g	Wurzeln	g	Oberirdisch
<i>Senecio erubescens</i> Ait. var. <i>crepidifolius</i> DC. (77/254, Natal)	75	10 mg 7 , 80 mg 65 , 30 mg 66 , 80 mg 67	370	80 mg 8 , 20 mg 9 , 500 mg 80
<i>S. variabilis</i> Sch. Bip. (77/254, Natal)	43	50 mg 4 , 1000 mg 63 , 200 mg 64	68	10 mg 1
<i>S. sp.</i> , aff. <i>S. speciosus</i> Willd.	100	70 mg 67a , 60 mg 68a , 10 mg 68b	130	50 mg 67a , 100 mg 68a , 10 mg 68b
<i>S. warszewiczii</i> A. Br. et Bouché (RMK 72 17, Guatemala)	40	10 mg 3 , 20 mg 61 , 20 mg 62	75	10 mg 3 , 20 mg 61 , 15 mg 105
<i>S. acaulis</i> (77/351, Kirstenbosch)	100	20 mg 1 , 15 mg 75 , 250 mg 95 , 15 mg 96 , 490 mg 97 , 20 mg 98 , 15 mg 100	50	65 mg 1 , 130 mg 95 , 40 mg 96 , 160 mg 97 , 10 mg 98 , 90 mg 99 , 20 mg 100
<i>S. adnatus</i> DC. (77/46, Natal)	200	Fettsäureglyceride	50	Fettsäureglyceride
<i>S. archeri</i> (77/313, Kirstenbosch)	100	40 mg 73 , 20 mg 74 , 880 mg 95 , 15 mg 96 , 7 mg 98 , 7 mg 100	50	25 mg 73 , 10 mg 96 , 5 mg 98 , 10 mg 100
<i>S. articulatus</i> (77/306, Kirstenbosch)	2	3 mg 76	30	20 mg Triterpengemisch
<i>S. brachypodus</i> Hilliard et Burt (Hill. 10316, Natal)	—	—	240	15 mg 1 , 2 mg 5 , 15 mg 75 , 20 mg Triterpene

Tabelle 9—Fortsetzung

Pflanze	g	Wurzeln	g	Oberirdisch
<i>S. glaberimus</i> DC. (Hill. 8487, Natal)	50	40 mg 10	100	10 mg 1 , 20 mg Triterpene
<i>S. haygarthii</i> M. R. F. Taylor ex Hilliard (77/110, Natal)	120	20 mg 2 , 20 mg 71 , 20 mg 114 , 10 mg 115	270	10 mg 1 , 5 mg 5 , 40 mg 84 , 20 mg 85 , 10 mg 114 , 20 mg 115
<i>S. helminthioides</i> Hilliard et Burt (Hill. 10314, Natal)	—	—	350	5 mg 81 , 1 mg 82
<i>S. isatideus</i> DC. (77/101, Natal)	450	nichts Definiertes	190	350 mg 17
<i>S. longiflorus</i> (77/335, Kirstenbosch)	50	40 mg 13 , 4 mg 106	900	—
<i>S. mikanoides</i> [Otto ex] Harv. (angebaut, TU Berlin)	300	40 mg 12 , 0.1 mg 116	10000	100 mg 11 , 20 mg 108/109 (ca 1:1), 12 mg 110–112 (ca 2:1:1), 0.1 mg 116
<i>S. scapiflorus</i> (77/310, Kirstenbosch)	5	5 mg Triterpengemisch	20	5 mg Triterpengemisch, Triglyceride
<i>S. seminiveus</i> Wood et Evans (77/265, Natal)	65	8 mg 83	70	60 mg 83
<i>S. serpens</i> Rowl. (77/349, Kirstenbosch)	240	100 mg 7 , 1 g 69 , 0.2 g 70 , 50 mg Triterpengemisch	260	10 mg 1 , 5 mg 5 , 10 mg 7 , 60 mg 69 , 10 mg 70 , 150 mg Triterpengemisch
<i>S. serratuloides</i> DC. var. <i>gracilis</i> Harv. (77/163, Natal)	35	2 mg 117	130	20 mg 1 , 200 mg Linolsäure, 100 mg Triterpengemisch
<i>S. viminalis</i> Bremek (77/354, Kirstenbosch)	5	10 mg 89	50	100 mg 89 und andere Triterpene
<i>S. aucheri</i> DC. (angebaut)	350	20 mg 77 , 55 mg 78 , 30 mg 79	1700	35 mg 78 , 40 mg 83 , 40 mg 105 , 20 mg 106 , 5 mg 107
<i>S. cuneatus</i> Sch. Bip. (angebaut)	10	2 mg 69	230	14 mg 1 , 2 mg 5 , 1 mg 6 , 1 mg 68 , 5 mg 72 , 3 mg 89 , 7 mg 90 , 5 mg 91 , 3 mg 92 , 6 mg 93 , 5 mg 93 , 3 mg 102 , 3 mg 103 , 5 mg 104
<i>S. grandidentatus</i> Ledeb. (angebaut)	300	150 mg 113 , 12 mg 114	2000	10 mg 1 , 12 mg 7 , 100 mg 113 , 40 mg 114 , 120 mg 115
<i>S. yegua</i> (Colla) Cabr. var. <i>yegua</i> (angebaut)	30	nichts Definiertes	150	nichts Definiertes

3 β -Acetoxy-6 β -tiglinoyloxy-10 β -H-furanoeremophilan (**29**).
Farbloses Öl, IR: OAc 1740, 1255; C=CCO₂R 1715, 1652 cm⁻¹.
MS: M⁺ m/e 374.209 (ber. für C₂₂H₃₀O₅ 374.209) (20%);
—C₄H₇CO₂H 274(60); 274 —AcOH 214(21); 214 —Me
199(12); C₄H₇CO⁺ 83(100); 83 —CO 55(45); MeCO⁺ 43(35).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-47} \frac{578}{-50} \frac{546}{-57} \frac{436 \text{ cm}}{-103} (c = 3).$$

3 β -Acetoxy-6 β -senecioyloxy-10 β -H-furanoeremophilan (**30**).
Farbloses Öl, IR: OAc 1740, 1250; C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹.
MS: M⁺ m/e 374.209 (ber. für C₂₂H₃₀O₅ 374.209) (5%);
—C₄H₇CO₂H 274(25); 274 —AcOH 214(22); C₄H₇CO⁺
83(100).

3 β -Hydroxy-6 β -angeloyloxy-10 β -H-furanoeremophilan (**31**).
Farbloses, nicht ganz frei von **32** erhaltenes Öl. IR: OH 3620;
C=CCO₂R 1720, 1650 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 332.199 (7%) (ber.
für C₂₀H₂₈O₄ 332.199); —C₄H₇CO₂H 232(15); C₄H₇CO⁺
83(100).

3 β -Acetoxy-6 β -tiglinoyloxy-10 β -H-furanoeremophil-9-on (**36**).
Farbloses Öl, IR: OAc 1740, 1250, C=CCO₂R 1720, 1650;

Furanketon 1687 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 388.189 (ber. für C₂₂H₂₈O₆
388.189 (33%); —AcOH 328(10); —O=C=C(Me)CH=CH₂
306 (30), 306 —AcOH 246(25); C₄H₇CO⁺ 83(100); 83 —CO
55(32); MeCO⁺ 43(44).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{589}{-77} \frac{578}{-82} \frac{546}{-95} \frac{436 \text{ nm}}{-182} (c = 3.2).$$

6 β -Tiglinoyloxy-9 β -hydroxy-10 β -H-furanoeremophilan (**37**).
Farbloses Öl, IR: OH 3620; C=CCO₂R 1710, 1655; MS: M⁺
m/e 332.199 (ber. für C₂₀H₂₈O₄ 332.199) (2%); —H₂O 314(2);
—C₄H₇CO₂H 232(22); C₄H₇CO⁺ 83(100); 83 —CO 55(30).

3 β -Hydroxy-6 β -angeloyloxy-7,8-epoxy-eremophilanolid (**38**).
Farbloses Öl, IR: OH 3630; Lacton 1812; C=CCO₂R 1725,
1655 cm⁻¹. MS: M⁺ m/e 364.189 (ber. für C₂₀H₂₈O₆ 364.189)
(1%); —H₂O 346(2); —C₄H₇CO₂H 264(12); 264 —H₂O 246(12);
C₄H₇CO⁺ 83(100); 83 —CO 55(44).

2 mg **38** in 1 ml Acetanhydrid erwärmte man 1 hr auf 70°. Nach
Abdampfen des Anhydrids i. Vak. reinigte man durch DC (E/PE
3:1) und erhielt 1.3 mg **40** und 0.5 mg **41**.

40: Farbloses Öl, IR: Lacton 1800; OAc 1745.

41: Farbloses Öl, IR: OH 3600; Lacton 1800, OAc 1745 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 466 ($\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_9$) (0.5) $-\text{H}_2\text{O}$ 448(1); $-\text{Keten}$ 424(1); $-\text{AcOH}$ 406(1); 406 $-\text{AcOH}$ 346(2); 406 $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 306(1); 306 $-\text{Keten}$ 264(2); 306 $-\text{OAc}$ 247(7); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83(100); 83 $-\text{CO}$ 55(42); MeCO^+ 43(22).

14-Angeloyloxy-cacalol-propionat (45). Zähes gelbliches Öl. IR: PhOCOR 1770; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650; Aromat 1600 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 384.194 (37%) (berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_8$ 384.194). $-\text{O}=\text{C}=\text{CHMe}$ 328(20), 328 $-\text{OAng}$ 229(44), 229 $-\text{Me}^+$ 214(100).

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{589}{-21} \frac{578}{-22} \frac{546}{-26} \frac{436 \text{ nm}}{-45} (c = 2.0).$$

13,14-Diacetoxy-2 β -hydroxy-cacalol-propionat (46). Zähes, gelbliches Öl; IR: OH 3600, PhOCOR 1760; OAc 1740, 1250; Aromat 1600, 1460, 1390, 1370, 1340 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 418.163 (6%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$ 418.163). $-\text{O}=\text{C}=\text{CHMe}$ 362(14); 361 $-\text{OAc}$ 302(30), 302 $-\text{MeCO}^+$ 259(12), 302 $-\text{CH}_2\text{OAc}$ 229(93), 229 $-\text{Me}$ 214(100).

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{589}{-11} \frac{578}{-13} \frac{546 \text{ nm}}{-23} (c = 0.3)$$

14-Angeloyloxy-2 β -hydroxy-cacalol-propionat (46). Zähes, gelbliches Öl, IR: OH 3600, PhOCOR 1770; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1730, 1640 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 400.189 (27%) (ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_6$ 400.189); $-\text{HOAc}$ 300(36), 300 $-\text{O}=\text{C}=\text{CHMe}$ 244(100), 244 $-\text{H}_2\text{O}$ 226(51), 226 $-\text{Me}$ 211(42).

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{589}{-33} \frac{587}{-34} \frac{546}{-39} \frac{436 \text{ nm}}{-68} (c = 0.8).$$

2 β ,13,14-Triacetoxy-cacalol-propionat (48). Zähes, gelbliches Öl, IR: PhOCOR 1770; OAc 1740, 1240 cm^{-1} ; MS: m/e 460.173 (0.6%) (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_9$ 460.173). $-\text{HOAc}$ 400(28); 400 $-\text{O}=\text{C}=\text{CHMe}$ 344(100), 344 $-\text{HOAc}$ 284(24); 284 $-\text{Me}$ 269(95), 269 $-\text{O}=\text{C}=\text{CH}_2$ 227(64).

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{589}{-6} \frac{578}{-7} \frac{546 \text{ nm}}{-10.5} (c = 0.3).$$

2 β ,14-Diacetoxy-cacalol-isobutyrat (49). Zähes, gelbliches Öl, IR: PhOCOR 1775; OAc 1740, 1240, Furan 1470 cm^{-1} ; MS: M^+ m/e 416.184 (1.6%) (ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_7$ 416.184); $-\text{HOAc}$ 356(17), 356 $-\text{O}=\text{C}=\text{CMe}_2$ 286(100), 286 $-\text{HOAc}$ 226(27), 226 $-\text{Me}$ 211(57).

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{589}{-25} \frac{578}{-26} \frac{546 \text{ nm}}{-30} (c = 0.2).$$

3 β -Acetoxy-cacalol-methylether (50). MS: M^+ m/e 302.152 (51%) (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 302.152); $-\text{HOAc}$ 242(42), 242 $-\text{Me}$ 227(100).

14-Angeloyloxy-3 β -hydroxy-cacalol-propionat (51). Zähes, gelbliches Öl; IR: OH 3620, PhOCOR 1775, $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650, Aromat 1600, 1460, 1390, 1370, 1340, Furan 1570 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 400.188 (12%) (ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_6$ 400.188). $-\text{O}=\text{C}=\text{CH-CH}_3$ 344(28), 344 $-\text{OAng}$ 245(69), 245 $-\text{CH}_3$ 230(100), 230 $-\text{H}_2\text{O}$ 212(44).

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{589}{-25} \frac{578}{-27} \frac{546 \text{ nm}}{-33} (c = 0.2).$$

14-Angeloyloxy-cacalohastin-propionat (54). MS: M^+ m/e 382.178 (22%) (ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_8$ 382.178). $-\text{O}=\text{C}=\text{CH-CH}_3$ 326(42), 326 $-\text{OAng}$ 227(59), 227 $-\text{Me}$ 212(100).

14-Acetoxy-cacalohastinpropionat (55). Nicht rein erhaltenes, farbloses Öl, IR: PhOCOR 1775; OAc 1740 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 342.147 (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$ 342.147).

14-Angeloyloxy-dehydrocacalohastin-propionat (59). Nicht rein erhaltenes, gelbliches Öl, IR: PhOCOR 1775; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 380.163 (ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_5$ 380.163).

14-Acetoxy-dehydrocacalohastin-propionat (60). Zähes, gelbliches Öl, IR: PhOCOR 1775, OAc 1740, 1240, Aromat 1600, 1465, 1375, 1345 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 340.131 (9%) (ber.

für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5$ 340.131). $-\text{O}=\text{C}=\text{CH-Me}$ 284(31); 284 $-\text{OAc}$ 225(84), 225 $-\text{Me}$ 210(100).

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{589}{+3} \frac{578}{+2.5} \frac{546}{+0.5} \frac{436 \text{ nm}}{-3.5} (c = 0.3).$$

7,8-H-6,7-Dehydrooblodiol-1-O-angelicat (70). Farbloses, nicht völlig von 69 getrenntes Öl, IR: OH 3620; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715, 1640 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 320.235 (1%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3$ 320.235); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 220(40), $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83(100); $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1 α -H dd 4.67 ($J = 11.4$), 6-H $s(br)$ 5.46; 12,13-H d 1.04 ($J = 7$); 14-H s 1.10; 15-H s 1.21; OAng qq 6.06, dq 2.01, dq 1.90 ($J = 7.1$).

14,15-trans-Senaetin (107). Nicht frei von 106 erhaltenes, farbloses Öl, IR: 1770, 1750, 1740 (CO_2R , OAc) cm^{-1} ; MS: M^+ m/e 389.147 (1%) (ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{NO}_7$ 389.147) $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}^+$ 133(100).

Senampelin E, F und G (110–112). Farbloses, nicht trennbares Gemisch, IR: $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715, 1650 cm^{-1} ; MS: m/e 473.205 (8%) (ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_8$ 473.205); $-\text{O}^+\text{COC}_2\text{H}_5$ 374(5); $\text{HO}_2\text{CC}(\text{CH}_2\text{OCOC}_4\text{H}_7)=\text{CHCH}_3$ 275(29); $\text{O}^+\text{CC}(\text{CH}_2\text{OCOC}_4\text{H}_7)=\text{CHCH}_3$ 181(39); 117(61); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83(100).



$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{589}{-58.7} \frac{578}{-61.7} \frac{546}{-69.8} \frac{436 \text{ nm}}{-99.8} (c = 0.9).$$

8 mg 110–112 in 1 ml MeOH versetzte man bei -5° mit 0.01 N NaOMe-Lösung. Nach 10 min wurde angesäuert und der Neutralteil durch DC (E/PE 2:1) getrennt. Man erhielt wie bei enampelin A–D 2 mg der entsprechenden Pyrrolaldehyde mit intakter Diester-Seitenkette an C-9, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weitgehend identisch waren mit denen des früher erhaltenen Gemisches [6]. Eine Trennung der Diester gelang nicht.

Anerkennung—Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal and Dr. J. Rourke, Botanic Gardens, Kirstenbosch, danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Knoll, K. H., Zdero, C., Mahanta, P. K., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., Le Van, N., Abraham, W. R. und Natu, A. A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 965.
2. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 2912.
3. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 819.
4. Bohlmann, F. und Suwita, A. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 2014.
5. Bohlmann, F., Suwita, A. und Mahanta, P. K. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 3570.
6. Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 474.
7. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* **16**, 135.
8. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1591.
9. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 759.
10. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1161.
11. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Chem. Ber.* **111**, 3140.
12. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1333.
13. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1337.
14. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1669.
15. Bohlmann, F., Suwita, A. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1763.
16. Bohlmann, F., Zdero, C. und Natu, A. A. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1757.
17. Bohlmann, F. und Suwita, A. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 1230.
18. Schild, W. (1971) *Tetrahedron* **27**, 5735.
19. Jaenicke, C. (1977) *Naturwissenschaften* **64**, 69.
20. Bohlmann, F., Zdero, C. und Rao, N. (1972) *Chem. Ber.* **105**, 3523.

21. Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 2730.
22. Naya, K., Takagi, I., Hayashi, M., Nakamura, S., Kobashi, M. und Katsumara, S. (1969) *Chem. Ind. (London)* 318.
23. Naya, K., Nakagawa, M., Hayashi, M., Tsuja, K. und Naito, M. (1971) *Tetrahedron Letters* 2961.
24. Nagano, H., Tanahashi, Y., Moriyama, Y. und Takahashi, T. (1973) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 2840.
25. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1135.
26. Correa, J. und Romo, J. (1966) *Tetrahedron* **22**, 685.
27. Hayashi, K., Nakamura, N. und Mitsuhashi, H. (1973) *Phytochemistry* **12**, 2931.
28. Naya, K., Miyoshi, Y., Mori, H., Takai, K. und Nakanishi, M. (1976) *Chem. Letters* 73.
29. Ohta, Y. und Hirose, Y. (1967) *Tetrahedron Letters* 2073.
30. Hikino, H., Hikono, Y., Takeshita, Y., Shirata, K. und Takemoto, T. (1963) *Chem. Pharm. Bull.* 547.
31. Kamthory, B. und Robertson, A. (1939) *J. Chem. Soc. (London)* 933.
32. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1970) *Chem. Ber.* **103**, 90.
33. Anthonsen, T. und Kjoesen, B. (1972) *Acta Chem. Scand.* **25**, 390.
34. Bohlmann, F., Weickgenannt, G. und Zdero, C. (1973) *Chem. Ber.* **106**, 826.
35. Bohlmann, F. *et al.*, unveröffentlicht.
36. Chatterjee, A., Mukherjee, R., Srimany, S. K. und Bhattacharjee, S. (1966) *J. Indian Chem. Soc.* 63.
37. Aplin, R. T., Halsall, T. G. und Norin, T. (1963) *J. Chem. Soc. (London)* 3269.
38. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1979) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
39. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1177.
40. Jeffrey, C., Halliday, P., Wilmot-Dear, M. und Jones, S. W. (1977) *Kew Bull.* **32**, 47 (inzwischen stark verändert und erweitert).