

# NEUE C<sub>10</sub>-SÄUREAMIDE, FURANOEREMOPHILANE UND ANDERE INHALTSSTOFFE AUS BOLIVIANISCHEN *SENECIO*-ARTEN\*

FERDINAND BOHLMANN UND CHRISTA ZDERO

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

(Eingegangen am 12 Juni 1978)

**Key Word Index**—*Senecio rudbeckiaefolius*; *S. longilinguae*; *S. colaminus*; *S. pampse*; *S. serratifolius*; *S. pulviniformis*; *S. clivicolus*; Compositae; new furanoeremophilanes; new C<sub>10</sub>-acid amides; new isoeugenol derivative; new acylpyrrole derivative.

**Abstract**—The investigation of seven Bolivian *Senecio* species afforded in addition to known compounds five new furanoeremophilanes, two C<sub>10</sub>-amides, a new isoeugenol ester and the isomer of pterophorin. The structures are elucidated mainly by spectroscopic methods. While most of the new compounds are closely related to those isolated before from *Senecio* species, four of them are unusual. Another is a new type of a furanoeremophilane; its biogenesis however, can be explained easily from known types.

## EINLEITUNG

In Fortführung unserer systematischen Untersuchungen von Vertretern der Subtribus Senecioninae (Tribus Senecioneae, Fam. Compositae) [1] haben wir jetzt einige bolivianische Vertreter der Gattung *Senecio* untersucht, über die bisher noch nichts über Inhaltsstoffe bekannt ist. Es zeigt sich, daß diese Arten weitgehend ähnliche Inhaltsstoffe enthalten wie die in Südafrika heimischen Arten. Jedoch werden einige neue Verbindungstypen beobachtet, die bisher nicht isoliert wurden.

## DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die Wurzeln von *Senecio colaminus* Cuatr. enthalten das Acylpyrrol **26**, das auch schon aus anderen *Senecio*-Arten isoliert wurde [2], während die oberirdischen Teile neben **26** und Germacren D (**2**) drei weitere Verbindungen enthalten, deren Strukturen sich aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten und den MS ergeben. Es handelt sich um das Angelicat **7** (s. Tabelle 1) und die beiden Amide **8** und **9** (s. Tabelle 2). Die Konfigurationen der Doppel-

bindungen ergeben sich eindeutig aus den NMR-Daten, während für die Frage nach der Art des Aminrestes bei **9** das MS entscheidend ist. Neben dem Fragment C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O (=H<sub>2</sub>C<sub>3</sub>[CH=CH]<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>) beobachtet man ein Fragment C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N. Daraus ergibt sich klar, daß in beiden Amiden die gleiche Triensäure vorliegt, die wir Sencolaminsäure nennen möchten. Ungewöhnlich ist der Isoamylamid-Rest. Bisher handelte es sich bei Amiden aus Compositen stets um Isobutylamide [3].

Die Wurzeln von *S. rudbeckiaefolius* Meyer et Walp. enthalten ebenfalls das Pyrroliderivat **26**, während bei den oberirdischen Teilen nur **2** identifiziert werden konnte. Die oberirdischen Teile von *S. longilinguae* Cuatr. enthalten ebenfalls **2** sowie **3** und **6**. Daneben isoliert man die Furanoeremophilan-Derivate **14–16**.

Die oberirdischen Teile von *S. pampse* Lingesh. enthalten die Furanoeremophilane **10**, **12**, **16** und **20–22**, von denen **20** und **21** vorher noch nicht gefunden

Tabelle 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **8** und **9**

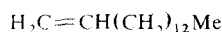
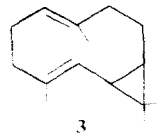
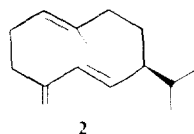
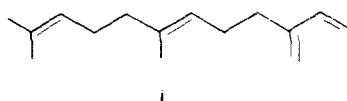
	<b>8</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<b>9</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<b>9</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
2-H	<i>d</i> 5.70	<i>d</i> 5.80	<i>d</i> 5.45
3-H	<i>dd</i> 7.64	<i>dd</i> 7.71	<i>dd</i> 8.17
4-H	<i>dd</i> 5.88	<i>dd</i> 5.96	<i>dd</i> 5.95
5-H	<i>dd</i> 6.18	<i>dd</i> 6.25	<i>dd</i> 6.17
6-H	<i>dd</i> 6.61	<i>dd</i> 6.68	<i>dd</i> 6.60
7-H	<i>dt</i> 5.83	<i>dt</i> 5.89	<i>dt</i> 5.63
8-H	<i>dt(br)</i> 2.10	<i>dt(br)</i> 2.15	<i>dt(br)</i> 1.84
9-H	<i>m</i> 1.37	<i>m</i> 1.4	<i>m</i> 1.23
10-H	<i>t</i> 0.87	<i>t</i> 0.93	<i>t</i> 0.79
NH	<i>m</i> 5.46	<i>m</i> 5.40	<i>m</i> 4.54
1'-H	<i>dt</i> 3.56	<i>dt</i> 3.38	<i>dt</i> 3.20
2'-H	<i>t</i> 2.81	<i>m</i> 1.4	<i>m</i> 1.23
R	<i>d(br)</i> 7.16 (2H) <i>dd</i> 7.27 (2H) <i>dd</i> 7.21 (1H)	<i>m</i> 1.6 <i>d</i> 0.93	<i>m</i> 1.42 <i>d</i> 0.80

*J*(Hz): 2,3 = 15; 3,4 = 11.5; 4,5 = 11; 5,6 = 11; 6,7 = 15; 7,8 = 7; 8,9 = 7; 9,10 = 7; NH,1' = 1,2' = 7; bei **10**: 3,4 = 3,5 = 7.

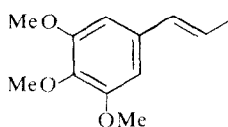
\* 169. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 168. Mitt.: Bohlmann, F., Zdero, C. und Le Van, N. (1979) *Phytochemistry*, **18**, 99.

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **7**, 270 MHz, TMS als innerer Standard, CDCl<sub>3</sub>

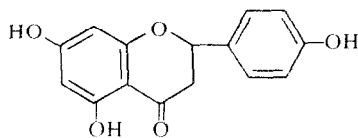
	<i>J</i> (Hz)		
3-H	<i>s</i> 6.96	5,6 = 8	OMe <i>s</i> 3.91
5-H	<i>d</i> 6.95	7,8 = 16	<i>s</i> 3.89
6-H	<i>d</i> 6.63	7,9 = 1	OAng <i>qq</i> 6.09
7-H	<i>dt</i> 6.63	8,9 = 6.5	<i>dq</i> 2.01
8-H	<i>dt</i> 6.21		<i>dq</i> 1.92
9-H	<i>dd</i> 4.81		



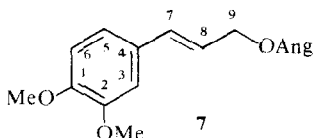
4



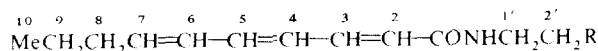
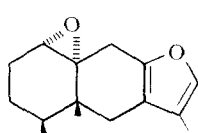
5



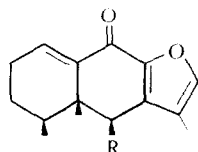
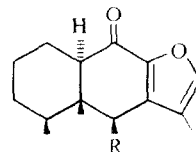
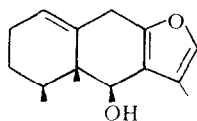
6



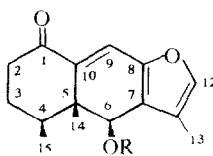
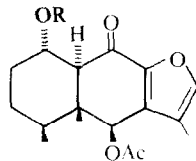
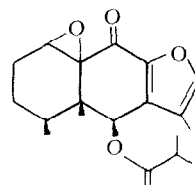
7

8 R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>9 R = CHMe<sub>2</sub>

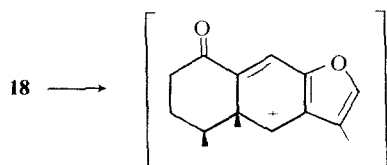
10 [1]

11 R = H [6]  
12 R = OAc [7]13 R = H (9)  
14 R = OAng (4)  
15 R = OiVal (4)  
16 R = OAc (9)

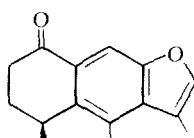
17 [5]

18 R = Ang [10]  
19 R = CO Et20 R = H  
21 R = Ac  
22 R = Ang [4]

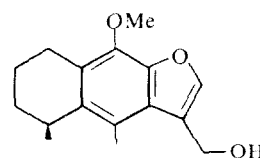
23 [6]



18



24



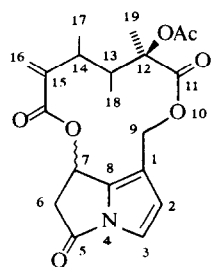
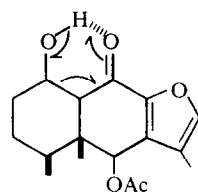
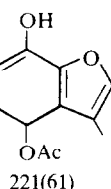
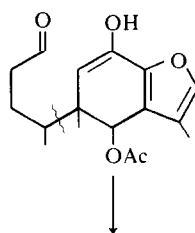
25 [11]

wurden. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten (s. Tabelle 3) im Vergleich zu denen von **22** [4] lassen jedoch sofort erkennen, daß es sich um die entsprechende 1α-Hydroxy- bzw. 1α-Acetoxy-Verbindung handelt. Charakteristisch ist auch das Verhalten im Massenspektrometer (s. Schema). Nur beim Alkohol **20** beobachtet man die Fragmente 221 und 179.

Die Wurzeln enthalten ebenfalls **10** sowie das schon früher isolierte Angelicat **18**. Daneben isoliert man einen weiteren Ketoester, bei dem es sich nach den spektroskopischen Daten um das **18** entsprechende Propionat **19** handelt (s. Tabelle 3). **17** haben wir schon früher durch Umwandlung aus anderen Naturstoffen erhalten [5].

Die oberirdischen Teile von *S. serratifolius* (Meyer et Walp.) Cuatr. enthalten **11**, **13** und **23**, während die Wurzeln neben **11** und **23** das Benzofuran-Derivat **24** liefern. Die Konstitution von **24** ergibt sich wiederum klar aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten (s. Tabelle 3). Die beobachteten Kopplungen für 3- und 4-H zeigen, daß **24** in einer Konformation mit quasi-axialer 4-Methylgruppe vorliegt. **24** ist ein bisher nicht beobachteter Furan-eremophilan-Typ. Die Vorstufe könnten Verbindungen vom Typ **18** darstellen. Bei Ablösung der 6β-Acyloxygruppe würde ein Kation gebildet, das sich zweifellos sofort zu **24** stabilisieren würde.

Die Wurzeln von *S. pulviniformis* Hieron. enthalten **26** und ein Isomeres, dem offenbar die Konstitution

26 7 $\alpha$ -H [2]27 7 $\beta$ -H20 M<sup>+</sup> m/e 306(20%)- Keten  
264(25)- AcOH  
246(35)- H<sub>2</sub>O  
228(69)  
- Me  
213(67)- Keten  
179(100)

27 zukommt. Entsprechend der Konfigurationszuordnung beim Senaetnin [12] würden alle Daten mit der hier angegebenen Konfiguration an C-7 in Einklang stehen. Da jedoch die Konfiguration an C-12 bis C-14 nicht gesichert ist, kann diese Annahme nur als wahrscheinlich angesehen werden. Jedenfalls entsprechen die Unterschiede in den NMR-Spektren von 26 und 27 völlig denen beim Senaetnin und Isosenaetnin [12]

Tabelle 3. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 19–21 und 24

	19	20	21	24
1-H	—	dddd 4.16	ddd 5.34	—
2 $\alpha$ -H	ddd 2.46	—	—	ddd 2.63
2 $\beta$ -H	ddd 2.58	—	—	ddd 2.89
3 $\alpha$ -H	m 1.78	—	—	dddd 2.30
3 $\beta$ -H	—	—	—	dddd 2.07
4 $\alpha$ -H	m 2.13	m 1.90	m 2.19	ddq 3.47
6 $\alpha$ - $\beta$	s 6.53	s 6.35	s 6.43	—
9-H	s 7.21	—	—	s 8.04
10 $\alpha$ -H	—	d 2.38	d 2.71	—
12-H	q 7.20	q 7.40	q 7.39	q 7.46
13-H	d 1.88	d 1.92	d 1.96	d 2.43
14-H	s 1.19	s 0.97	s 1.02	s 2.67
15-H	d 0.97	d 0.91	d 0.98	d 1.33
OCOR	q 2.46	s 2.18	s 2.23	—
	t 1.23	—	s 2.09	—
OH	—	d 4.54	—	—

J(Hz) bei 19: 2 $\alpha$ ,2 $\beta$  = 18; 2 $\alpha$ ,3 $\beta$  = 10; 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$  = 3.5; 2 $\beta$ ,3 $\beta$  = 5; 4 $\alpha$ ,15 = 7; 12,13 = 1; 2,3 = 7; bei 20/21: 1 $\alpha$ ,2 $\alpha$  = 1 $\beta$ ,10 $\alpha$  = 9; 1 $\beta$ ,2 $\beta$  = 5; 4,15 = 7; 12,13 = 1 (bei 20: 1 $\beta$ , OH = 1.5); bei 24: 2 $\alpha$ ,2 $\beta$  = 18; 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$  = 5; 2 $\alpha$ ,3 $\beta$  = 2.5; 2 $\beta$ ,3 $\alpha$  = 14; 2 $\beta$ ,3 $\beta$  = 5.5; 3 $\alpha$ ,3 $\beta$  = 13.5; 3 $\alpha$ ,4 $\alpha$  = 5; 3 $\beta$ ,4 $\alpha$  = 2.5; 4 $\alpha$ ,15 = 7; 12,13 = 1.5.

(s. Tabelle 4). Die oberirdischen Teile liefern lediglich 5, während die Wurzeln von *S. clivicolus* Webb. 2 und 4 und die oberirdischen Teile 1 und 2 ergeben.

Überblickt man die Inhaltsstoffe der untersuchten bolivianischen *Senecio*-Arten, so erkennt man, daß sie denen der südafrikanischen Arten sehr ähneln. Auch hier beobachtet man vor allem Furanoeremophilane mit unterschiedlichem Oxidations- bzw. Dehydrierungsgrad. Jedoch sind sie wiederum nicht in allen Arten zu finden. Z. T. sind sie ersetzt durch die nicht sehr verbreiteten Acylpyrrole (26 und 27). Ob Amide vom Typ 8 und 9 weiter verbreitet sind, müssen erst weitere Untersuchungen zeigen. Derartige Verbindungen sind bisher noch in keiner Art der Tribus Senecioneae beobachtet worden.

## EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl<sub>4</sub>; <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WH 270,  $\delta$ -Werte, TMS als innerer Standard; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die luftgetrockneten zerkleinerten Pflanzenteile, die im Februar in Bolivien gesammelt wurden, extrahierte

Tabelle 4. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 27 (CDCl<sub>3</sub>)

2-H	d 6.46	13-H	q(br) 2.34
3-H	d 7.12	16-H	s(br) 6.12
6-H	dd 3.61	16-H	s(br) 5.44
6-H	dd 3.01	17-H	d 0.92
7-H	dd 5.84	18-H	d 1.02
9-H	d 5.45	19-H	s 1.74
9-H	d 5.37	OAc	s 2.09
12-H	dq 1.98		

J(Hz): 5,6 = 3; 6,6' = 19; 6,7 = 6.5; 6',7 = 2; 9,9' = 11; 12,18 = 13, 17 = 7,12,13 = 1.

man mit Ether/Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt.-St. II) und dann weiter durch mehrfache DC (Si gel GF 254). Als Laufmittel dienten Et<sub>2</sub>O/Petrol-Gemische. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren.

*Senecio rudbeckiaefolius Meyer et Walp. (Herbar Nr. RMK 7393).* 370 g Wurzeln ergeben 5 mg **26** und 440 g oberirdische Teile 50 mg **2**.

*Senecio longilinguae Cuatr. (Herbar Nr. RMK 7688).* 250 g oberirdische Teile lieferten 25 mg **2**, 10 mg **3**, 40 mg **14**, 10 mg **15**, 20 mg **25** und 20 mg **6**.

*Senecio colaminus Cuatr. (Herbar Nr. RMK 7604).* 80 g Wurzeln ergeben 5 mg **26** und 220 g oberirdische Teile 30 mg **2**, 5 mg **26**, 5 mg **7** (Et<sub>2</sub>O/Petrol 1:1), 6 mg **8** (Et<sub>2</sub>O/Petrol 1:1) und 4 mg **9** (Et<sub>2</sub>O/Petrol 1:1).

*Senecio pampse Lingesh. (Herbar Nr. RMK 7525).* 20 g Wurzeln ergeben 30 mg **10**, 30 mg **17**, 10 mg **18** und 6 mg **19** (Et<sub>2</sub>O/Petrol 1:1). 370 g oberirdische Teile lieferten 100 mg **10**, 15 mg **16**, 10 mg **12**, 10 mg **22**, 100 mg **21** (Et<sub>2</sub>O/Petrol 1:1) und 30 mg **20** (Et<sub>2</sub>O/Petrol 1:1, 3 ×).

*Senecio serratifolius Meyer et Walp. Cuatr. (Herbar Nr. RMK 7395).* 210 g Wurzeln ergeben 8 mg **11**, 3 mg **13** und 1.5 mg **24** (Et<sub>2</sub>O/Petrol 1:3) und 80 g oberirdische Teile 60 mg **11**, 15 mg **13** und 5 mg **23**.

*Senecio pulviniformis Hieron. (Herbar Nr. RMK 7499).* 60 g Wurzeln ergeben 10 mg **26** und 4 mg **27** (Et<sub>2</sub>O/Petrol 1:1). 190 g oberirdische Teile lieferten 25 mg **5**.

*Senecio cliviculus Wedd. (Herbar Nr. RMK 7394).* 180 g Wurzeln ergeben 5 mg **2** sowie 10 mg **4** und 280 g oberirdische Teile 2 mg **1** und 2 mg **2**.

**3,4-Dimethoxy-zimtalkohol-angelicat (7).** Farbloses Öl, IR: C=CCO<sub>2</sub>R 1720, 1650; trans CH=CH 970 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 276.152 (C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>) (54%); -OAng 177 (45); C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup> 83 (100).

**Senecolaminsäure-N-phenylethylamid (8).** Farbloses Öl, UV (Et<sub>2</sub>O) 291 nm; IR: CH=CHCO NHR 3460, 1660, 1610, 975 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 269.178 (C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>NO) (8%); -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 149 (61); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> 105 (100); C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 91 (19).

**Senecolaminsäure-N-isoamylamid (9).** Farbloses Öl, UV (Et<sub>2</sub>O) 291 nm; IR: CH=CHCO NHR 3440, 1680, 1620, 975 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 235.194 (C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>NO) (100%); -Me 220 (17); -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub> 149.097 (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O) (37); 149 - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 107 (75); C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NH<sup>+</sup> 86.097 (27).

**6β-Propionyloxy-furanoeremophil-9,10-en-1-on (19).** Gelbgefärbtes Öl, UV λ<sub>max</sub><sup>Et<sub>2</sub>O</sup> = 352 nm. IR: CO<sub>2</sub>R 1745; C=C C=O 1680 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 302.157 (41%) (ber. für C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> 302.157); -O=C=CMe<sub>2</sub> 246 (100); -EtCO<sub>2</sub>H 228 (34); 228 - Me 213 (49); 228 - CHO 199 (63); EtCO<sup>+</sup> 57 (50).

**6β-Acetoxy-1α-hydroxy-10α-H-furanoeremophil-9-on (20).** Farblose Kristalle, Schmp. 137 (Et<sub>2</sub>O), IR: OH (brückenge-

bunden) 3540; OAc 1750, 1235; α-Funktion 1685 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 306.147 (20%) (ber. für C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> 306.147) (Fragmentes. Schema).

**1α,6β-Diacetoxy-10α-H-furanoeremophil-9-on (21).** Farblose Kristalle, Schmp. 212° (Et<sub>2</sub>O), IR: OAc 1750, 1240; α-Furanketon 1700 cm<sup>-1</sup>. MS: M<sup>+</sup> m/e 348.157 (2.5%) (ber. für C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> 348.157); -Keten 306 (4); -MeCO<sup>+</sup> 305 (5); 306 - AcOH 246 (40); 246 - H<sub>2</sub>O 228 (80); 228 - Me 213 (49); MeCO<sup>+</sup> 43 (100).

**1-Oxo-9-desoxycacalol (24).** Farbloses Öl, UV λ<sub>max</sub><sup>Et<sub>2</sub>O</sup> = 291, 230 nm. IR: PhCO 1685, 1590, 1570 cm<sup>-1</sup>; MS: M<sup>+</sup> m/e 228.115 (64%) (ber. für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> 228.115); -Me 213 (100); 213 - CO 185 (40).

**Isopterophorin (27).** Farbloses Öl, IR: CO<sub>2</sub>R 1770, 1750; Acylpyrrol 1725 cm<sup>-1</sup>; MS: M<sup>+</sup> m/e 389.147 (1%) (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>7</sub> 389.147) (Fragmente identisch mit denen von **1** [3], [x]<sub>D</sub> = -25° (CHCl<sub>3</sub>).

**Anerkennung:** Herrn Dr. R. M. King, Smithsonian Institution, Washington, danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

## LITERATUR

1. Bohlmann, F., Zdero, C., Berger, D., Suwita, A., Mahanta, P. und Jeffrey, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 79, 738/1410 (dort weitere Lit.).
2. Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1977) *Chem. Ber.* **110**, 474.
3. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
4. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 2912.
5. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1135.
6. Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 2730.
7. Rodriguez-Hahn, L., Guzman, A. und Romo, J. (1968) *Tetrahedron* **24**, 477.
8. Novotny, L., Toman, J. und Herout, V. (1968) *Phytochemistry* **7**, 1349.
9. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* **16**, 135.
10. Bohlmann, F., Suwita, A. und Mahanta, P. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 3570.
11. Bohlmann, F., Knoll, K.-H., Zdero, C., Mahanta, P., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., Le Van, N., Abraham, W. R. und Natu, A. A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 965.
12. Bohlmann, F., Zdero, C. und Snatzke, G. (1978) *Chem. Ber.* **111**, 3009.