

EIN NEUES FURANOEREMOPHILON-DERIVAT AUS GYNOXYS PSILOPHYLLA*

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 17 Juli 1978)

Key Word Index—*Gynoxys psilophylla*; Compositae; Senecioneae; new furanoeremophilone derivative.

Bei dem Versuch der Neugruppierung der Tribus Senecioneae ist die Stellung der Gattung *Gynoxys* nicht klar anzugeben. Provisorisch wird sie in die Gruppe der holzigen 'Cacaloïden' eingeordnet, und zwar in der Nähe von *Senecio salignus* [1]. Wir haben daher eine weitere, aus Bolivien stammende Art, *G. psilophylla* Klatt, näher untersucht.

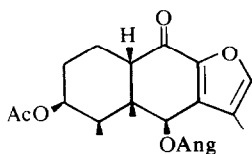
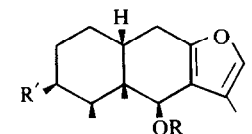
Die Wurzeln enthalten die Furanoeremophilane **1**, **2** und **4–8** sowie das Chromanon-Derivat **12**, während die oberirdischen Teile neben **10**, **11**, **1** und **3–6** ein Keton enthalten, dem die Konstitution **9** zukommt. Wie bei ähnlichen *cis*-Furanoeremophilonen ist das ¹H-NMR-Spektrum erst bei erhöhter Temperatur zu deuten (s. Tabelle 1). Der Vergleich mit den NMR-Daten bereits bekannter Diester dieses Typs [2] zeigt, daß die relative Stellung nur mit der angegebenen vereinbar ist. Entscheidend dafür ist, daß bei Ketonen mit einem gesättigten Esterrest in 6 β -Stellung das Signal des 6 α -H höherem Feld liegt.

Die isolierten Inhaltsstoffe, die praktisch denen aus *G. sancto antonii* [3] entsprechen, zeigen eine enge Verwandtschaft zu denen der bisher untersuchten Arten, die in die Gruppe der holzigen 'Cacaloïden' gehören. Jedoch gibt es auch andere Gruppen, bei denen die hier isolierten *cis*-Furanoeremophilane vorherrschen [2].

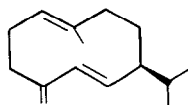
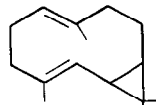
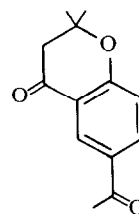
EXPERIMENTELLES

Die lufttrockenen Pflanzenteile (Herbar Nr. RMK 7549) 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). Als Laufmittel dienten Ether/Petrol-Gemische.

110 g Wurzeln ergaben 5 mg **1**, 5 mg **2**, 10 mg **4**, 10 mg **5**, 10 mg **6**, 30 mg **7**, 15 mg **8** und 3 mg **12**, während 140 g oberirdische Teile 3 mg **10**, 3 mg **11**, 5 mg **1**, 2 mg **4**, 10 mg **5**, 50 mg **6**, 30 mg **3** und 40 mg **9** (Et₂O/Petrol 1:1) lieferten.

**9**

	1 [4]	2 [5]	3 [6]	4 [3]	5 [3]	6 [2]	7 [2]	8 [3]
R	Ang	Sen	H	Ang	Ang	Ang	Sen	Ac
R'	H	H	H	OAng	OSen	OAc	OAc	OAng

**10****11****12**

3 β -Acetoxy-6 β -angeloyloxy-10 β -H-furanoeremophil-9-on (9). Farbloses Öl, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ = 272 nm, IR(CCl₄): OAc 1740, 1250; C=CCO₂R 1720; α -Furanketon 1680 cm⁻¹. MS: M⁺ *m/e* 388.189 (1%) (C₂₂H₂₈O₆ 388.189); -AcOH 328(1); -O=C=C(Me) CH=CH₂ 306(4); 306 -AcOH 246(6); C₄H₇CO⁺ 83(100).

Anerkennung—Herrn Dr. R. M. King, Smithsonian Institution Washington, danken wir für das Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- Jeffrey, C., Halliday, P., Wilmot-Dear, M. und Jones, S. W. (1977) *Kew Bull.* **32**, 47.
- Bohlmann, F., Zdero, C., Berger, D., Suwita, A., Jeffrey, C. und Mahanta, P. (1979) *Phytochemistry* **18**, 79 (dort weitere Lit.).
- Bohlmann, F., Grenz, M. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* **16**, 774.
- Naya, K., Nakagawa, M., Hayashi, M., Tsuja, K. und Naito, M. (1971) *Tetrahedron Letters* 2961.
- Nagano, H., Tanahashi, Y., Moriyama, Y. und Takahashi, T. (1973) *Bull. Chem. Soc. Jpn* **46**, 2840.
- Ishii, H., Tozyo, T. und Minato, H. (1966) *J. Chem. Soc.* 1545.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von **9** (270 MHz, TMS als innerer Standard, C₆D₆, 60°)

3 α -H	<i>m</i> 5.12	15-H	<i>d</i> 0.79
6 α -H	<i>s</i> 6.56	OAc	<i>s</i> 1.82
10 β -H	<i>dd</i> 2.62	OAng	<i>qq</i> 5.80
12-H	<i>q</i> 6.89		<i>dq</i> 1.93
13-H	<i>d</i> 1.80		<i>dq</i> 1.69
14-H	<i>s</i> 1.15		

J (Hz): 1,10 = 7; 1,10' = 4; 4,15 = 7; 12,13 = 1; OAng: 3',4' = 7; 3',5' = 4',5' = 1.5.

*174. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 173. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 342.