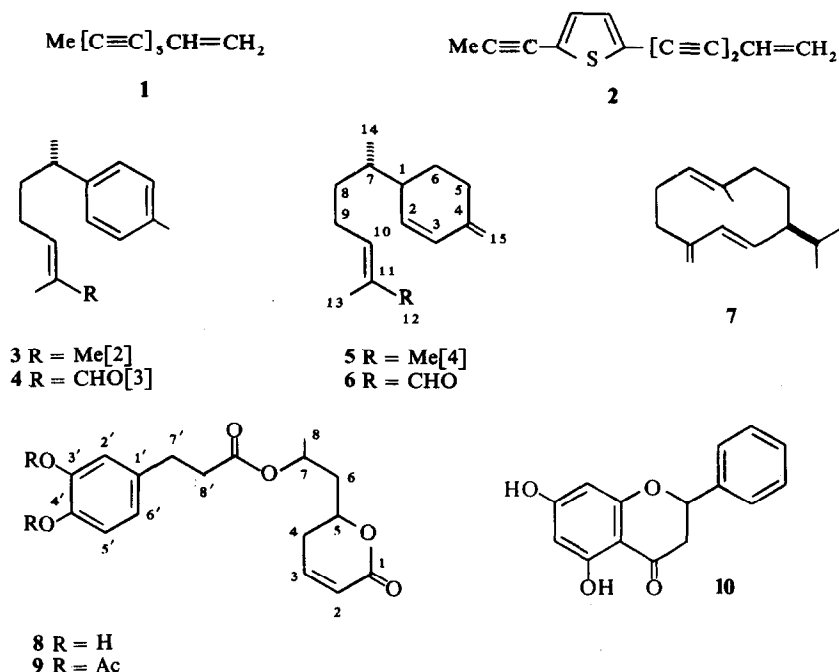




LITERATUR

1. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London.
2. Honwad, V. K. und Rao, A. S. (1965) *Tetrahedron* 2593.
3. Sakai, T., Nishimura, K. und Hirose, T. (1965) *Bull. Chem. Soc. Jpn* 381.
4. Connell, D. W. und Sutherland, M. D. (1966) *Aust. J. Chem.* 283.

NEUE BISABOLEN- UND ANDERE SESQUITERPEN-DERIVATE AUS *SENECIO COCCINEIFLORUS* UND *S. OVIRENSIS**

FERDINAND BOHLMANN und PRADIP K. MAHANTA

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

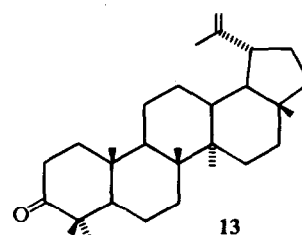
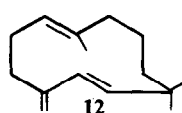
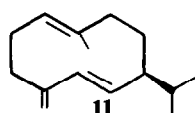
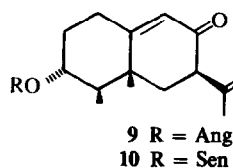
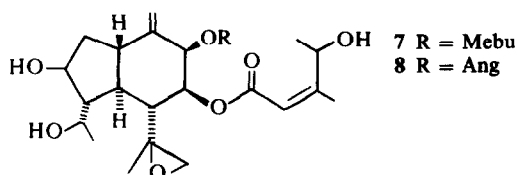
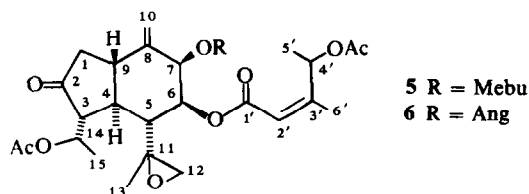
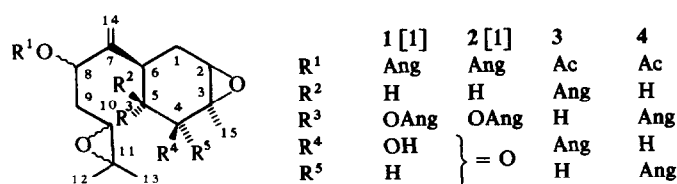
(Eingegangen am 6 September 1978)

Key Word Index—*Senecio coccineiflorus*; *S. ovirensis*; Compositae; new bisabolene derivatives; new abrotanifolone derivatives; sesquiterpenes.

Im Rahmen unserer Untersuchungen von Vertretern der Tribus Senecioneae [1] haben wir jetzt zwei weitere *Senecio*-Arten untersucht. Die Wurzeln von *S. coccineiflorus* Rowley enthalten die bereits bekannten Bisabolene-Derivate 1 [2] und 2 [3] sowie zwei weitere derartige Sesquiterpene. Eingehende ¹H-NMR-spektroskopische

Untersuchungen führen zusammen mit Modell-Betrachtungen zu dem Schluß, daß es sich um die isomeren Triester 3 und 4 handelt (s. Tabelle 1). Da in beiden Isomeren die Kopplungen $J_{4,5}$ und $J_{5,6}$ kleiner sind, müssen die Estergruppen *cis*-ständig angeordnet sein. Wenn man ferner annimmt, daß bei den beiden Isomeren eine unterschiedliche Konformation vorliegt, so stehen die beobachteten Kopplungen gut mit denen nach den Modellen zu erwartenden überein. Die Entscheidung, welches Isomere den Esterrest an C-5 *trans*-ständig zum

*183. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 182. Mitt. Bohlmann, F., Dutta, S. und Dorner, W. (1979) *Phytochemistry* 18, 673.



Epoxid-Sauerstoff trägt, ergibt sich aus der Lage von 5-H, das durch den Deshielding-Effekt des O-Atoms im Spektrum von 4 zu tieferen Feldern verschoben ist. Die relative Stellung der Acetat-Gruppe folgt aus der Lage des Signals für 8-H, das gegenüber dem bei 1 bei deutlich höherem Feld liegt. Die angegebenen Konfigurationen sind nur relative, die an C-8 ist nicht geklärt. Die oberirdischen Teile enthalten neben 11 und 13 ebenfalls 2-4.

Die Wurzeln von *S. ovirens* (Koch) DC. ergeben 9, 10 und 12, während die oberirdischen Teile neben 9, 10 und 12 ein nicht trennbares Gemisch von zwei Triestern liefern, denen nach den spektroskopischen Daten offenbar die Konstitutionen 5 und 6 zukommen. Eine ähnliche Verbindung haben wir bereits früher aus *S. abrotanifolius* isoliert [1]. Die ¹H-NMR-Daten stimmen weitgehend mit denen von Abrotanifolon [1] überein (s. Tabelle 2). Jedoch erkennt man im NMR-Spektrum, daß an C-6 ein anderer Esterrest stehen muß. Die NMR-Daten sprechen dafür, daß es sich um 4-Acetoxy-4-methylseneciosäure handelt. Entsprechend beobachtet man im Massenpektrum als Basis-Peak 113.060 (C₆H₉O₂), der zweifellos dem Acyl-Kation ⁺O≡CCH=C(Me)CH(OH)Me entspricht. Wie beim Abrotanifolin [2] spricht die Abspaltung des Angeloyloxy- bzw. 2-Methylbutyryloxy-Radikals für die 7-Stellung dieser Esterreste. Bei der Boranat-Reduktion liefern 5 und 6 die Triole 7 und 8, die wie 5 und 6 nicht trennbar waren.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von 3 und 4 (270 MHz, TMS als innerer Standard)

	3(CDCl ₃)	4(CDCl ₃)	C ₆ D ₆	Δ*
1α-H	m 2.0	m 2.0	m 2.08	?
1β-H	dd 2.18	dd 2.13	dd 2.20	0.05
2-H	d 3.18	d 3.19	d 2.74	-0.03
4-H	d(br) 5.33	} m 5.34	d 5.48	0.07
5-H	dd 4.97		d(br) 5.72	0.28
6-H	dd 2.57		dd 2.43	0.10
8-H	dd 5.49	dd 5.35	dd 5.63	0.59
9-H	m 2.0	m 2.0	m 2.1-1.9	~0.3
10-H	dd 2.79	dd 2.75	dd 2.71	0.71
12-H	} s 1.26	} s 1.26	s 1.17	0.17
13-H			s 1.16	-0.03
14-H	s 5.27	s 5.26	s 5.23	0.04
14'-H	s 5.05	s 5.07	s 5.04	0.03
15-H	s 1.28	s 1.29	s 1.22	0.17
OCOR	qq 6.11, 6.08 dq 2.00	qq 6.10 dq 1.99	qq 5.82, 5.79 dq 2.08	0.01, 0.0 0.04
OAc	dq 1.90, 1.88 s 2.14	dq 1.92, 1.87 s 2.01	dq 2.08, 1.95 s 1.84	0.04, 0.03 0

*Δ-Werte nach Zusatz von ca 0.2 Äquivalenten Eu(fod)₃.

J (Hz): 1α,2 = 5; 1α,1β = 14; 1β,6 = 12; 4,5 = 4.5; 5,6 ~ 1; 8,9 = 6.5; 8,9' = 7.5; 9,10 = 6.5; 9',10 = 4.5; bei 3: 4,5 = 2.5; 5,6 = 2.5; 8,9 = 8; 8,9' = 5; OAng: 3',4' = 7; 3',5' = 4',5' = 1.5.

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 5–8 (270 MHz)

	5/6 (CDCl_3)	5/6 ($\text{C}_6\text{D}_6\text{-CDCl}_3$ 2:1)	7/8 (CDCl_3)	J (Hz)
1 α -H	<i>m</i> 2.19	<i>m</i> 2.32	<i>m</i> 2.28	$J_{1\alpha,1\beta} = 15$; $J_{9,12} = 13$
1 β -H	<i>dd</i> 2.45	<i>dd</i> 2.08	<i>dd</i> 2.38	$J_{1\beta,9} = 6$
2 α -H	—	—	<i>ddd</i> 4.62	$J_{3,4} = 11$; $J_{3,14} = 3.5$
3 β -H	<i>dd</i> 2.65	<i>m</i> 2.20		$J_{4,5} = 11$; $J_{4,9} = 11$
4 α -H	<i>ddd</i> 1.50	<i>ddd</i> 1.13		$J_{5,6} = 11$
5 β -H	<i>m</i> 1.9	<i>m</i> 1.80		$J_{6,7} = 3.5$
6 α -H	<i>m</i> 5.15	<i>dd</i> 5.14	<i>dd</i> 5.04	$J_{7,10} = 1$
7 α -H	<i>d</i> 5.81	<i>d</i> 5.98	<i>d</i> 5.76, <i>d</i> 5.73	$J_{12,12'} = 4$
9 β -H	<i>m</i> 2.15	<i>dd</i> 1.68		$J_{14,15} = 7$
10-H	<i>s(br)</i> 5.30, 5.33	<i>s(br)</i> 5.10, 5.08	<i>s(br)</i> 5.23, 5.20	
10'-H	<i>d</i> 4.94, 4.96	<i>d</i> 4.60, 4.57	<i>d</i> 4.98, 4.96	
12-H	<i>d</i> 2.82, 2.83	<i>d</i> 2.70, 2.66	<i>d</i> 2.76, 2.74	
12'-H	<i>d</i> 2.68, 2.70	<i>d</i> 2.60, 2.58	<i>d</i> 2.72, 2.70	
13-H	<i>s</i> 1.23, 1.27	<i>s</i> 1.04, 1.07	<i>s</i> 1.20, 1.24	
14-H	<i>m</i> 5.24	<i>m</i> 4.96	<i>m</i> 5.15	
15-H	<i>d</i> 1.25	<i>d</i> 0.98, <i>d</i> 0.99	<i>d</i> 1.55, 1.56	
OAc	<i>s</i> 2.10, 2.11	<i>s</i> 1.89, 1.88; 1.78, 1.71	—	
OCOR	<i>tq</i> 2.42, <i>qq</i> 6.12 <i>ddq</i> 1.78, <i>dq</i> 2.00 <i>ddq</i> 1.40, <i>dq</i> 1.90	<i>tq</i> 2.47, <i>qq</i> 5.90 <i>m</i> 1.90 <i>dq</i> 1.97 <i>dq</i> 2.06	<i>tq</i> 2.38, <i>qq</i> 6.10 <i>m</i> 1.76, <i>dq</i> 1.99 <i>m</i> 1.45, <i>dq</i> 2.08	$J_{2,3} = J_{2,5} = 7$ $J_{3,3} = 12$; $J_{3,4} = 7$
	<i>t</i> 0.91 <i>d</i> 1.16	<i>t</i> 0.91 <i>d</i> 1.11	<i>t</i> 0.90 <i>d</i> 1.15	
2'-H	<i>tq</i> 5.87	<i>tq</i> 6.02, <i>tq</i> 6.01	<i>s(br)</i> 5.84	$J_{2',6'} = 1$
4'-H	<i>m</i> 5.20	<i>m</i> 5.16	<i>m</i> 5.36	$J_{4',5'} = 7$
5'-H	<i>d</i> 1.34	<i>d</i> 1.23	<i>d</i> 1.34	
6'-H	<i>s</i> 2.12	<i>s</i> 2.08, 2.06	<i>d</i> 2.10	

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direktleinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . Die frisch zerkleinerten 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 DC (Si gel, GF 254). Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authentischer Verbindungen.

Senecio coccineiflorus Rowley (Herbar Nr. 77/1156). 75 g Wurzeln lieferten 2 mg 1, 2 mg 2, 2 mg 3 und 15 mg 4 (Ether/Petrol 1:1), während 150 g oberirdische Teile 10 mg 11, 5 mg 13, 6 mg 2, 5 mg 3 und 10 mg 4 ergaben.

Senecio ovirens (Koch) DC. (Herbar Nr. 77/1151). 100 g Wurzeln lieferten 20 mg 12, 22 mg 9 und 3 mg 10, während 150 g oberirdische Teile 5 mg 12, 8 mg 9 und 25 mg 5 und 6 (ca 1:1) (Ether/Petrol 1:1) ergaben.

8-Acetoxy-4 β ,5 β -diangeloyloxy-2,3,10,11-diepoxy-2,3,10,11-tetrahydro- β -bisabolen (4). IR: OAc 1750; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715, 1650 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 490.257 (1%) (ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_8$ 490.257); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2^-$ 391 (7); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 390 (1); 390 – AcOH 330 (2); 330 – ^-Me 315 (2); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); 83 – CO 55 (61); MeCO^+ 43 (31).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-10} \frac{578}{-12.5} \frac{546}{-13} \frac{436 \text{ nm}}{-22.6} (c = 0.7).$$

8-Acetoxy-4 α ,5 α -diangeloyloxy-2,3,10,11-diepoxy-2,3,10,11-tetrahydro- β -bisabolen (4). IR: OAc 1750; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715, 1650 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 490.257 (0.2%) (ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_8$ 490.257); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2^-$ 391 (1); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 390 (0.5);

390 – AcOH 330 (0.5); 330 – $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2^-$ 231 (5); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100); 83 – CO 55 (95); MeCO^+ 43 (90).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-37.2} \frac{578}{-37.5} \frac{546}{-42.0} \frac{436 \text{ nm}}{-122.5} (c = 1.3).$$

4''-Acetoxy-abrotanifolon und 4''-Acetoxy-7 β -des-[2-methylbutyryloxy]-7 β -angeloyloxyabrotanifolon (5 und 6). Farbloses nicht trennbares Öl, IR: OAc 1745, 1240; $\text{C}=\text{CVO}_2\text{R}$ 1725, 1650 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 562.278 (3%) und 560.262 (2%) (ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$ 562.278 und für $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_{10}$ 560.262); $-\text{AcOH}$ 502 (6) bzw. 500 (6); $-\text{RCO}_2^-$ 401 (8); $-\text{RCO}_2\text{H}$ 400 (6); 400 – $\text{HO}_2\text{CCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}(\text{OAc})\text{Me}$ 228 (10); $^+\text{O}=\text{CCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}(\text{OAc})\text{Me}$ 155 (9); 155 – Keten 113.060 (100) (ber. für $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$ 113.060); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 85 (32); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (81); 85 – CO 57 (70); 83 – CO 55 (36); MeCO^+ 43 (62). 5 mg 5 und 6 in 1 ml MeOH versetzte man mit 10 mg NaBH_4 . Nach 5 min zersetzte man mit verd. H_2SO_4 . Nach DC (Ether/Petrol 2:1) erhielt man 3 mg 7 und 8, farbloses Öl, IR: OH 3600; CO_2R 1740; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1725, 1650 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ s. Tabelle 2.

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Zdero, C., Berger, D., Suwita, A., Mahanta, P. und Jeffrey, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 79 (dort weitere Literatur).
2. Bohlmann, F. und Suwita, A. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 2014.
3. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1669.