

NEUE GERMACREN-DERIVATE AUS *SENECIO*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN und JÜRGEN ZIESCHE

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

(Eingegangen am 26 Januar 1979)

Key Word Index—*Senecio cylindricus*; *S. erosus*; *S. petraeus*; *S. anteuphorbium*; *S. congestus*; *S. sandersonii*; *Notonia hildebrandtii*; *Pentacalia epiphytica*; Compositae; new germacrene derivatives; new furanoeremophilones; sesquiterpene lactones.

Abstract—From the succulent *Senecio* species, *S. cylindricus*, eight new germacrene derivatives were isolated, while *S. erosus* afforded two new furanoeremophilones. Six further species only contain known compounds. The chemotaxonomic importance of these findings are briefly discussed.

EINLEITUNG

In den letzten Jahren haben wir über 200 Vertreter der Gattung *Senecio* und mit ihr nahe verwandte Arten auf ihre Inhaltsstoffe untersucht [1, 2]. Dabei haben sich relativ klare Abgrenzungen bei bestimmten Gruppen dieser grossen Gattung ergeben [2]. In Fortführung dieser Untersuchungen haben wir jetzt acht weitere Arten näher untersucht. Neben bereits bekannten Verbindungen wurden dabei zehn neue Sesquiterpene isoliert und in ihrer Struktur geklärt.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die oberirdischen Teile der sukkulenten Art, *S. cylindricus*, liefern neben Glutin-5(6)-en-3 β -ol(4) [3], Lupeol (5), Lupenon (6), Germacren D (8) und Bicyclogermacren (10) ein komplexes Gemisch zahlreicher Sesquiterpenester, das nur sehr schwierig auftrennbar ist. Neben den bereits bekannten Estern 12 [2] und 17 [2] erhält man schließlich acht weitere Germacren-Derivate, deren Konstitutionen durch eingehende ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen geklärt werden konnten.

Die Strukturen von 9 und 11 folgen klar aus den ¹H-NMR-Daten (s. Tabelle 1). Bei 9 ergibt sich die Stellung des Esterrestes aus der Lage und Kopplungen für das Proton, das an dem C-Atom steht, das den Esterrest trägt (ddd 5.12 (*J* = 10, 10, 4)). Das gilt analog auch für 11 (ddd 4.88 (*J* = 11, 11, 5.5)). Doppelresonanzexperimente bestätigen diese Annahme. So kann z.B. bei 11 gezeigt werden, daß eines der Protonen, die mit dem H koppelt, das dem dreifachen Dublett bei 4.88 entspricht, das 7-H sein muß, da bei Einstrahlung auf 6-H dieses Signal neben dem für 5-H entkoppelt wird. Im übrigen ähneln die NMR-Spektren weitgehend denen von 8 und 10. Neben 9 und 11 isoliert man auch den bereits früher isolierten Ester 12 [2].

Die stärker polaren Fraktionen enthalten ein nur unvollständig trennbares Gemisch von drei weiteren Germacren-Derivaten. Nur einer der drei Hydroxyester konnte rein isoliert werden. Er besitzt, wie die beiden anderen Ester, die Summenformel C₂₀H₃₂O₃. Das NMR-Spektrum zeigt sofort (s. Tabelle 1), daß ein Tiglinsäureester vorliegt, während es sich bei den beiden anderen Verbindungen offensichtlich um die entsprechenden *Senecio*- bzw. Angelicasäureester handelt (s. Tabelle 1). Alle Daten sprechen eindeutig für die Konstitutionen 13–15. 15 haben wir schon früher durch partielle Verseifung des Acetats hergestellt [2], so daß auch die relative Stellung der beiden O-Funktionen gesichert ist, die im übrigen klar aus der Lage des Signals für 6-H folgt. Ein vierter Hydroxyester besitzt die Konstitution 16. Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht weitgehend dem des bekannten Carbinols ohne Esterrest. Die Stellung dieses Restes folgt wie bei 9 aus den NMR-Spektren (s. Tabelle 1).

Die Konstitutionen der beiden polarsten Verbindungen folgen wiederum klar aus den ¹H-NMR-Spektren in C₆D₆ bei erhöhter Temperatur (s. Tabelle 1). Es handelt sich um die nicht trennbaren Ester 18 und 19. Den entsprechenden Tiglinsäureester haben wir schon früher aus *Senecio*-Arten isoliert [2]. Hauptinhaltsstoff ist der bekannte Diester 17 [2]. Die Wurzeln enthalten ebenfalls 8, 10 und 17 sowie 1, 2 und 3-Oxo-oleansäure (3).

Die oberirdischen Teile der in Bolivien heimischen *S. erosus* Wedd. enthalten neben dem Diterpen 20 [4] sowie α - und β -Farnesen zwei Furanoeremophilone, denen die Konstitutionen 21 und 22 zukommen müssen. Die ¹H-NMR-Spektren (s. Tabelle 2) zeigen, daß es sich bei der einen Verbindung um ein Isomeres des kürzlich aus *S. mauricei* isolierten Ketons handelt [5], während es sich bei der etwas weniger polaren Verbindung um das entsprechende Angelicat handelt. Bemerkenswert ist die extrem hohe Lage des Methylsignals des Esterrestes. Offenbar gelangt die β -ständige Methylgruppe in den Shieldingbereich des Furanketons. Auch die Wurzeln enthalten 20–22.

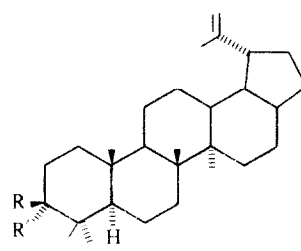
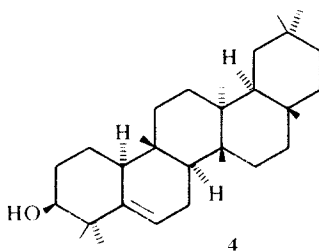
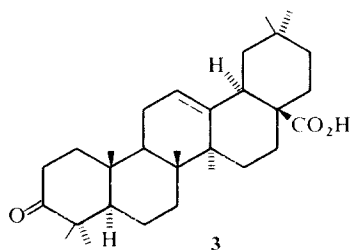
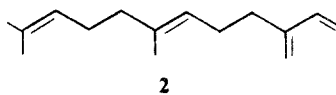
Die Wurzeln der ebenfalls sukkulenten *S. petraeus*

* 218. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 217. Mitt. Bohlmann, F. und Ziesche, J. (1979) *Phytochemistry* 18 (im Druck).

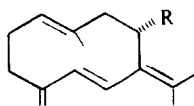
Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von **9**, **11**, **13–16**, **18**, und **19** (270 MHz, TMS als innerer Standard, CDCl_3)

	9	11	13	14	15	(C_6D_6) 16	18	(C_6D_6 , 75°)	19
1-H	<i>m</i> 5.20	<i>m</i> 5.12	<i>d(br)</i> 5.06	<i>d(br)</i> 5.07		<i>dd</i> 4.86		<i>m</i> 5.04	
2-H	} <i>m</i> 2.48	} <i>m</i> 2.2	<i>dd</i> 2.62	<i>d(br)</i> 2.63				<i>dd</i> 2.55	
3-H			<i>dd</i> 5.22	<i>dd</i> 5.23				<i>ddd</i> 5.40	
5-H	<i>d</i> 5.92	<i>d</i> 4.52	<i>d</i> 5.27	<i>d</i> 5.28		<i>d</i> 5.00	<i>d</i> 2.81		<i>d</i> 2.82
6-H	<i>dd</i> 5.27	<i>dd</i> 1.57	<i>t(br)</i> 4.48	<i>t(br)</i> 4.48		<i>dd</i> 5.36		<i>dd</i> 3.64	
7-H		<i>dd</i> 0.96							
8-H	<i>ddd</i> 5.12	<i>ddd</i> 4.88	<i>m</i> 1.6	<i>m</i> 1.6		<i>ddd</i> 5.32	}		
9 α -H	<i>m</i> 2.1	<i>dd</i> 1.85	<i>m</i> 2.1	<i>m</i> 2.1		<i>dd</i> 1.82		<i>m</i> 1.8–2.1	
9 β -H	<i>m</i> 2.48	<i>dd</i> 2.81	<i>m</i> 2.62	<i>m</i> 2.62		<i>dd</i> 2.68			
11-H	<i>m</i> 1.9	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0	<i>m</i> 2.0		<i>dqq</i> 2.10			
12-H	<i>d</i> 0.83	<i>s</i> 1.12	<i>d</i> 1.10	<i>d</i> 1.09		<i>d</i> 0.89		<i>d</i> 1.09	
13-H	<i>d</i> 0.78	<i>s</i> 1.08	<i>d</i> 1.05	<i>d</i> 1.05		<i>d</i> 0.88		<i>d</i> 0.95	
14-H	<i>s(br)</i> 1.68	<i>s(br)</i> 1.55	<i>s(br)</i> 1.47	<i>s(br)</i> 1.69		<i>s</i> 1.01		<i>s(br)</i> 1.53	
15-H	<i>s</i> 4.85	<i>d</i> 1.69	<i>s(br)</i> 1.69	<i>s(br)</i> 1.47		<i>s(br)</i> 1.70		<i>s</i> 1.00	
OH	—	—	<i>d</i> 3.55	<i>d</i> 3.55					
OCOR	<i>qq</i> 6.05	<i>qq</i> 6.12	<i>qq</i> 6.93	<i>qq</i> 5.70	<i>qq</i> 6.16	<i>qq</i> 5.75	<i>qq</i> 5.79		<i>qq</i> 5.69
	<i>dq</i> 1.99	<i>dq</i> 1.98	<i>dq</i> 1.85	<i>d</i> 2.19	<i>dq</i> 2.03	<i>dq</i> 2.01	<i>dq</i> 1.97		<i>d</i> 2.07
	<i>dq</i> 1.89	<i>dq</i> 1.89	<i>dq</i> 1.83	<i>d</i> 1.92	<i>dq</i> 1.89	<i>dq</i> 1.90	<i>dq</i> 1.85		<i>d</i> 1.51

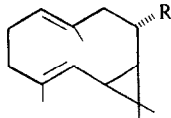
$J(\text{Hz})$: bei **9**: 5,6 = 16; 6,7 = 10; 7,8 = 10; 8,9 α = 10; 8,9 β = 4; 11,12 = 11,13 = 7; bei **11**: 5,6 = 12; 6,7 = 9; 7,8 = 11; 8,9 α = 10; 8,9 β = 5.5; 9 α ,9 β = 12; bei **13/15**: 1,2 = 12; 2 α ,2 β = 13; 2 α ,3 α = 5; 2 β ,3 α = 12; 5,6 = 8; 6,OH = 10; 6,7 = 2; 11,12 = 11,13 = 7; bei **16**: 1,2 = 12; 5,6 = 15.5; 6,7 = 10.5; 7,8 = 10.5; 7,11 = 3; 8,9 α = 10.5; 8,9 β = 4; 9 α ,9 β = 12; 11,12 = 11,13 = 7; bei **18/19**: 2 α ,3 α = 5; 2 β ,3 α = 12; 2 α ,2 β = 12; 5,6 = 8; 6,7 = 2; 11,12 = 11,13 = 7; OAng/OTigl: 3',4' = 7; 3',5' = 4',5' = 1.5; OSen: 2',4' = 2',5' = 1.5.



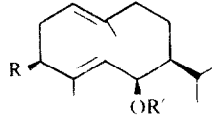
5 R = OH, R' = H
6 R = R' = O
7 R = H, R' = OH



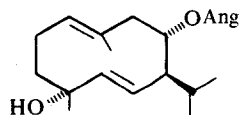
8 R = H
9 R = OAng



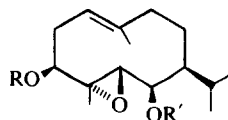
10 R = H
11 R = OAng



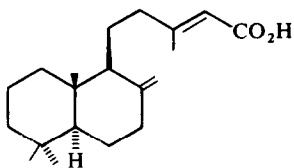
12 R = H
13 R = OAng
14 R = OSen
15 R = OAng



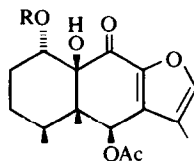
16



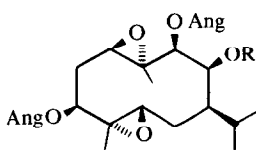
	17	18	19
R	Ang	Ang	Sen
R'	Ac	H	H



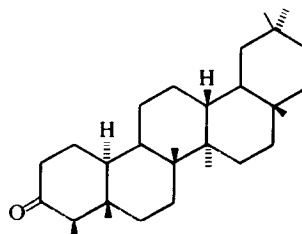
20



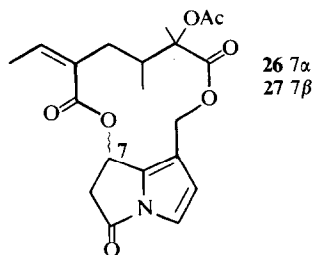
21 R = COCHMe₂
22 R = COC(Me) = CHMe



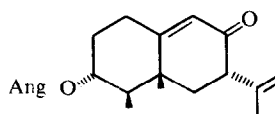
23 R = H
24 R = Ac



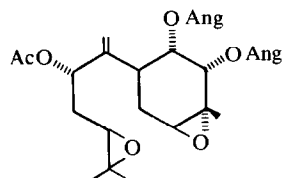
25



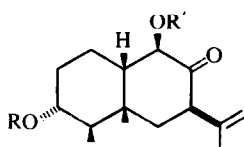
26 7 α
27 7 β



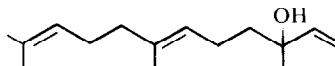
28



29



30 31
R Scn Sen
R' Ang Sen



32

enthalten die bereits bekannten Germacren-Derivate **23** und **24** [2], während aus den oberirdischen Teilen nur **8** isoliert werden konnte.

Die oberirdischen Teile von *S. anteuphorbium* Sch. Bip. enthalten neben **5**, **7** und Friedelin (**25**) [6] die beiden Acylpyrrole **26** [7] und **27** [7], sowie in kleiner Menge ein auch in den Wurzeln vorkommendes tricyclisches Sesquiterpen, das eine OH-, eine Keto- und eine Angeloyloxy-Gruppe trägt. Aus Substanzmangel konnte jedoch die Konstitution nicht eindeutig geklärt werden.

Sowohl die oberirdischen Teile als auch die Wurzeln von *S. congestus* enthalten Petasin (**28**) [8], die Wurzeln zusätzlich noch **2** und **5**. Die Wurzeln und oberirdischen Teile von *S. sandersonii* liefern die Diester **30** und **31** [9] und die oberirdischen Teile **2** und **8** zusätzlich. Aus den Wurzeln von *Notonia hildebrandtii* isoliert man den

Friester **29** [10], während die Wurzeln der bolivianischen *Pentacalia epiphytica* neben Squalen nur **8** und Nerolidol (**32**) ergaben. Auch die oberirdischen Teile liefern nur **8** und **32**.

Die vorliegenden neuen Ergebnisse über Inhaltsstoffe von *Senecio*-Arten ordnen sich gut in die bisherigen ein. Bei den sukkulenten Arten fehlen wiederum die sonst sehr verbreiteten Furanoeremophilane. An ihre Stelle treten vor allem Germacren-Derivate, jedoch auch andere Sesquiterpene und Triterpene. Diese Beobachtungen wurden auch bei den bisher untersuchten Arten gemacht [1, 2]. Bemerkenswert ist das völlige Fehlen charakteristischer Verbindungen bei der *Pentacalia*-Art, die auch zur Gattung *Senecio* gehört [11]. Weitere Untersuchungen könnten vielleicht Aufschluß geben, ob dieses ein zufälliger Befund ist oder nicht.

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **21** und **22** (270 MHz, CDCl_3)

	21		22
1 β -H	dd 4.72		dd 4.85
2 α -H		m 1.66	
2 β -H		} m 2.33	
3 α -H			
3 β -H			
4 α -H		m 1.42	
6 α -H	s 7.04	m 1.74	s 7.05
12-H	q 7.47		q 7.41
13-H	d 1.98		d 1.92
14-H	s 1.02		s 1.01
15-H	d 1.18		d 1.19
OH	s 3.94		s 3.98
OAc	s 2.23		s 2.20
OCOR	qq 2.20		qq 5.92
	d 0.90		dq 1.89
	d 0.87		dq 1.56

$J(\text{Hz})$: 1 β ,2 α = 1 β ,2 β = 2.5; 4 α ,15 = 7; 12,13 = 1.5; OCOCHMe₂: 2',3' = 2',4' = 7; OAng: 3',4' = 7; 3',5' = 4',5' = 1.5.

EXPERIMENTELLES

IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß; optische Rotation: Perkin-Elmer-Polarimeter, CHCl_3 . Die lufttrocken bzw. frisch zerkleinerten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether-Petrol 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel Akt. St. II), wobei die Extrakte der oberirdischen Teile zunächst durch Digerieren mit MeOH von langkettigen Kohlenwasserstoffen befreit wurden, und weiter durch mehrfache DC (Si gel GF 254). Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der spektroskopischen Daten.

Senecio cylindricus (A. Berger) Jacobsen, (angezogen aus Stecklingen, Bot. Garten Szeged Herbar Nr. 1172/77). 200 g Wurzeln ergaben 20 mg **1**, 2 mg **2**, 3 mg **8**, 5 mg **10**, 150 mg **3** und 100 mg **17** (Ether-Petrol, 1:2), während 3 kg oberirdische Teile 20 mg **8**, 200 mg **10**, 20 mg **4**, 20 mg **5**, 30 mg **6**, 3 mg **9** (Ether-Petrol, 1:10), 10 mg **10** (Ether-Petrol, 1:10), 5 mg **12**, 3 mg **13** (Ether-Petrol, 1:1), 30 mg **14** und **15** (Ether-Petrol, 1:1, ca 1.5), 20 mg **16** (Ether-Petrol, 1:1), 3 g **17** (Ether-Petrol, 1:3) und 1.5 g **18** und **19** (Ether-Petrol, 1:1, ca 5:1) lieferten.

8 α -Angeloyloxy-germacren **D** (**9**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715, 1655; $\text{C}=\text{CH}_2$ 900; $\text{C}=\text{CH}$ 850. MS: M^+ m/e 302 (0.4%); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 202.172 (34) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ 202.172); 202 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 159 (84); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (93); 83 $-\text{CO}$ 55 (100).

8 α -Angeloyloxy-bicyclogermacren (**11**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1710, 1650; $\text{C}=\text{CH}$ 850. MS: M^+ m/e 302.225 (4%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ 302.225); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 202 (17); 202 $-\text{Me}$ 187 (31); 202 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 159 (35); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{+59.7} + \frac{578}{+61.9} + \frac{546}{+70.7} + \frac{436 \text{ nm}}{+124.1} \quad (c = 0.7).$$

3 β -Tiglinoyloxy-6 β -hydroxy-6,7H-germacren **C** (**13**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : OH 3470; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1715, 1660; $\text{C}=\text{CH}$ 860. MS: M^+ m/e 320 (0.4%); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 220.183 (8) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ 220.183); 220 $-\text{H}_2\text{O}$ 202 (7); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-78.2} + \frac{578}{-81.9} + \frac{546}{-94.8} + \frac{436 \text{ nm}}{-174.1} \quad (c = 0.3).$$

3 β -Angeloyloxy- bzw. seneciolyoxy-6 β -hydroxy-6,7H-germacren **C** (**14** und **15**). Nicht getrenntes, farbloses Öl, IR cm^{-1} : OH 3460; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650. MS: M^+ m/e 320.235 (1%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$ 320.235); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 220 (25); 220 $-\text{H}_2\text{O}$ 202 (10); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-111.4} + \frac{578}{-116.7} + \frac{546}{-134.7} + \frac{436 \text{ nm}}{-247.0} \quad (c = 2.84).$$

8 α -Angeloyloxy-4 α -hydroxy-4,14H-germacren **D** (**16**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : OH 3610; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1710, 1650; $\text{C}=\text{CH}$ 850. MS: M^+ m/e 320.235 (1%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$ 320.235); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 220 (7); 220 $-\text{Me}$ 205 (27); 220 $-\text{H}_2\text{O}$ 202 (12); 202 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 159 (55); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-75.5} + \frac{578}{-78.8} + \frac{546}{-92.7} + \frac{436 \text{ nm}}{-190.4} \quad (c = 1.0).$$

3 β -Angeloyloxy- bzw. seneciolyoxy-6 β -hydroxy-4,5,6,7H-4 α ,5 β -epoxygermacren **C** (**18** und **19**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : OH 3460; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1710, 1650; $\text{C}=\text{CH}$ 850. MS: M^+ m/e 336.230 (2%) (ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$ 336.230); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 236 (5); 236 $-\text{H}_2\text{O}$ 218 (5); 218 $-\text{Me}$ 203 (3); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-33.7} + \frac{578}{-34.9} + \frac{546}{-40.4} + \frac{436 \text{ nm}}{-74.7} \quad (c = 2.2).$$

Senecio erosus Wedd. (Herbar Nr. RMK 7403, in Bolivien gesammelt). 50 g Wurzeln ergaben 10 mg **20**, 5 mg **21** (Ether-Petrol, 3:1) und 1 mg **22** (Ether-Petrol, 3:1), während 230 g oberirdische Teile 200 mg **20**, 80 mg **21**, 40 mg **22**, 5 mg α -Farnesen und 5 mg **2** lieferten.

10 β -Hydroxy-6 β -acetoxy-1 α -isobutyryloxy-furanoeremophil-9-on (**21**). Farblose Kristalle, Schmp. 116–17° (Ether-Petrol), IR cm^{-1} : OH 3470; OAc 1750, 1230; CO_2R 1735; Furanketon 1685, 1535. MS: M^+ m/e 392.184 (10%) (ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_7$ 392.184); $-\text{AcOH}$ 332 (4); $-\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 304 (2); 304 $-\text{Keten}$ 262 (48); $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 178 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-21.4} + \frac{578}{-22.0} + \frac{546}{-24.2} + \frac{436 \text{ nm}}{-25.1} \quad (c = 4.9).$$

10 β -Hydroxy-6 β -acetoxy-1 α -angeloyloxy-furanoeremophil-9-on (**22**). Farblose Kristalle, Schmp. 168–69° (Ether), IR cm^{-1} : OH 3470; OAc 1750, 1230; $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1725, 1645; Furanketon 1685. MS: M^+ m/e 404.184 (8%) (ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_7$ 404.184); $-\text{AcOH}$ 344 (6); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ 304 (1); 304 $-\text{Keten}$ 262 (21); $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ 178 (51); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589}{-44.5} + \frac{578}{-46.4} + \frac{546}{-52.2} + \frac{436 \text{ nm}}{-77.1} \quad (c = 1.6).$$

Senecio petraeus (E. Fries) Jacobsen (Herbar Nr. 77.939, angezogen aus Stecklingen Bot. Garten Szeged). 50 g Wurzeln ergaben 9 mg **23** und 14 mg **24**, während 500 g oberirdische Teile 20 mg **8** lieferten.

Senecio antheuophorbium Sch. Bip. (Kew Gardens, London). 20 g Wurzeln ergaben keine charakteristischen Verbindungen, während 150 g oberirdische Teile 30 mg **25**, 10 mg **26**, 10 mg **27**, 20 mg **5** und 10 mg **7** lieferten.

Senecio congestus (R.Br.) DC. (Botanischer Garten Aarhus). 30 g Wurzeln ergaben 1 mg **2**, 2 mg **5** und 3 mg **28**, während 30 g oberirdische Teile 38 mg **28** lieferten.

Senecio sandersonii Harv. (Herbar Nr. 77/187). 100 g Wurzeln ergaben 600 mg **30** und 100 mg **31**, während 140 g oberirdische Teile 20 mg **2**, 20 mg **8**, 600 mg **30** und 100 mg **31** lieferten.

Notonia hildebrandtii Vathe (Kew Gardens, London). 10 g Wurzeln ergaben 25 mg **29** und 5 g oberirdische Teile nichts Definiertes.

Pentacalia epiphytica (Kt.) H. Rob. (Herbar Nr. RMK 7653). 200 g Wurzeln ergaben 10 mg Squalen, 10 mg **8** und 50 mg Nerolidol (**32**), während 200 g oberirdische Teile 10 mg **8** und 20 mg **32** lieferten.

Danksagung—Herrn Dr. R. M. King, Smithsonian Institution, Washington, Herrn Dr. C. Jeffrey, Kew Gardens, London, Frau Dr. O. Hilliard, Dept. of Botany, University of Natal und den Botanischen Gärten in Szeged und Aarhus danken wir für Pflanzenmaterial, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung.

LITERATUR

1. Bohlmann, F., Zdero, C., Berger, D., Suwita, A., Mahanta, P. K. und Jeffrey, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 79.
2. Bohlmann, F., Knoll, K. H., Zdero, C., Mahanta, P. K., Grenz, M., Suwita, A., Ehlers, D., Le Van, N., Abraham, W. R. und Natsu, A. A. (1977) *Phytochemistry* **16**, 965.
3. Taylor, D. A. H. (1967) *J. Chem. Soc. (London)* 490.
4. Bevan, C. W. L., Ekong, D. E. V. und Okugun, J. I. (1968) *J. Chem. Soc. (London)* 1067.
5. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1333.
6. Bruun, T. (1954) *Acta Chem. Scand.* **8**, 71.
7. Bohlmann, F. und Knoll, K. H. (1978) *Phytochemistry* **17**, 599.
8. Herbst, D. und Djerassi, C. (1960) *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4337; Neuenschwander, M., Neuenschwander, A., Steinegger, E. und Engel, P. (1979) *Helv. Chim. Acta* **62**, 609.
9. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1978) *Phytochemistry* **17**, 1337.
10. Bohlmann, F. und Mahanta, P. K. (1979) *Phytochemistry* **18**, 678.
11. Nordenstam, B. (1977) in *The Biology and Chemistry of the Compositae* (Heywood, V. H., Harborne, J. B. and Turner, B. L., eds.) S. 799. Academic Press, London.