

NEUE FURANOEREMOPHILANE AUS *GYNOXYS DIELSIANA*\*CHRISTA ZDERO†, FERDINAND BOHLMANN†, HAROLD ROBINSON‡  
und ROBERT M. KING‡† Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany;  
‡ Smithsonian Institution, Washington, DC 20560, U.S.A.

(Eingegangen am 10 August 1979)

**Key Word Index**—*Gynoxys dielsiana*; Compositae; Senecioneae; new furanoeremophilanes; sesquiterpenoids.

Aus der relativ grossen südamerikanischen Gattung *Gynoxys* sind bisher erst zwei Vertreter auf ihre Inhaltsstoffe untersucht [1, 2]. Wie aus nahe verwandten Gattungen oder Gruppen isolierte man hier verschiedene Furanoeremophilane. Um festzustellen, ob diese Inhaltsstoffe für die Gattung charakteristisch sind, haben wir eine weitere Art, *G. dielsiana* Donke, näher untersucht. Die Wurzeln enthalten wiederum mehrere Furanoeremophilane, von denen zwei bisher noch nicht isoliert wurden. Alle leiten sich vom 6 $\beta$ -Hydroxyfuranoeremophilan, dem Petasalin, ab. Die <sup>1</sup>H NMR-Spektren (s. Tabelle 1) zeigen, daß neben den bekannten Verbindungen 3 und 4 die Ester 5 und 6 vorliegen müssen. 5 und 6 sind sehr schwer trennbar. Nach mehrfacher DC erhält man jedoch 6 in reiner Form, während 5 nach wie vor 6 enthält. Die spektroskopischen Daten sind jedoch eindeutig, so dass an den Strukturen nicht gezweifelt werden kann. Die <sup>1</sup>H NMR-Daten von 4-6 sind erwartungsgemäss fast identisch. Nur das Signal für 3 $\alpha$ -H liegt bei 6, wie in analogen Fällen, bei etwas höherem Feld. Die Kopplungskonstanten für 3-H und 9-H zeigen, dass die Verbindungen in der 'nicht-Steroid-Konformation' (7) vorliegen.

Die oberirdischen Teile enthalten neben 1 und Petasol (2) ebenfalls 3-6. Vergleicht man die Inhalts-

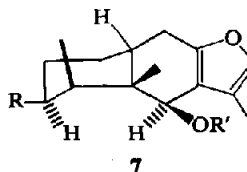
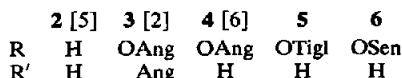
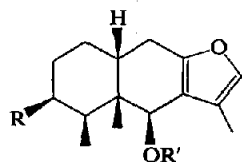
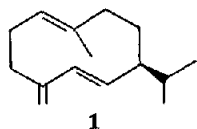
Tabelle 1. <sup>1</sup>H NMR-Daten von 5 und 6

5		6
3 $\alpha$ -H	ddd 5,35	ddd 5,29
6 $\alpha$ -H		s(br) 5,04
9 $\alpha$ -H		dd(br) 2,84
9 $\beta$ -H		d(br) 2,23
11-H		s(br) 7,05
13-H		s(br) 2,08
14-H		s 0,95
15-H	d 0,99	d 0,98
OCOR	qq 6,86	qq 5,69
	dq 1,80	d 2,17
	dq 1,84	d 1,90

*J*(Hz): 2 $\alpha$ , 3 $\alpha$  = 5; 2 $\beta$ , 3 $\alpha$  = 10; 3 $\alpha$ , 4 $\alpha$  = 5; 4, 15 = 7; 9 $\alpha$ , 9 $\beta$  = 17; 9 $\alpha$ , 10 $\beta$  = 6; OTigl: 3', 4' = 7; 3', 5' = 4', 5' = 1, 3; OSen: 2', 4' = 2', 5' = 1,5.

stoffe der drei bisher untersuchten *Gynoxys*-Arten, so fällt auf, dass das Bild sehr einheitlich ist. Alle Arten enthalten nur Furanoeremophilane, die sich vom Petasol ableiten. Derartige Verbindungen findet man auch in anderen Vertretern der holzigen 'Cacaloiden' [3, 4], jedoch ist in der Regel eine stärkere Variation zu beobachten.

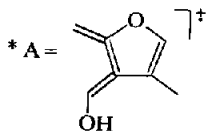
\* 262. Mitt. in der Serie: "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 261. Mitt.: Bohlmann, F., Ziesche, J., King, R. M. und Robinson, H. (1980) *Phytochemistry* 19, 973.



## EXPERIMENTELLES

IR  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H NMR}$ : 270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard; MS: 70 eV, Direkteinlass. Die lufttrocken zerkleinerten Pflanzenteile (Herbar Nr. 7753, in Ecuador gesammelt) extrahierte man mit Ether-Petrol, 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Sigel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Sigel GF 254). Bekannte Strukturen identifizierte man durch Spektrenvergleich (IR- und  $^1\text{H NMR}$ ). 500 g Wurzeln ergaben 20 mg **3**, 30 mg **4**, 10 mg **5**, (Ether-Petrol, 1:3) und 10 mg **6** (Ether-Petrol, 1:3), während 300 g oberirdische Teile 40 mg **1**, 2 mg **2**, 3 mg **3**, 15 mg **4**, 8 mg **5** und 8 mg **6** lieferten.

3 $\beta$ -Tiglinoyloxy-petasol (**5**). Farbloses, nicht völlig frei von **6** erhaltenes Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3610 (OH), 1710, 1650 ( $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ ); MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  332, 199 (15%) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ );  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  232 (4); 232  $-\text{H}_2\text{O}$  214 (35); ( $\text{A}$ )\* 124 (100);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  83 (23).



3 $\beta$ -Seneciolyloxy-petasol (**6**). Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 3610 (OH), 1710, 1650 ( $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ ); MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  332 199, (12%) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ );  $-\text{H}_2\text{O}$  314 (1);  $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$  232 (6); 232  $-\text{H}_2\text{O}$  214 (31);  $\text{A}^*$  124 (100);  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$  (27); 83  $-\text{CO}$  55 (24).

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

## LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 339.
2. Bohlmann, F., Grenz, M. und Zdero, C. (1977) *Phytochemistry* **16**, 774.
3. Bohlmann, F., Zdero, C., Berger, D., Suwita, A., Mahanta, P. K. und Jeffrey, C. (1979) *Phytochemistry* **18**, 79.
4. Jeffrey, C., Halliday, P., Wilmot-Dear, M. und Jones, S. W. (1977) *Kew. Bull.* **32**, 47.
5. Ishii, H., Tozjo, T. und Minato, H. (1966) *J. Chem. Soc.* 1545.
6. Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 3928.