

NEUE FURANOEREMOPHILANE AUS OTHONNA QUINQUEDENTATA THUNB. (1)

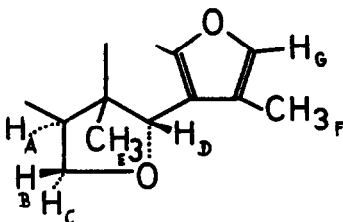
Ferdinand Bohlmann und Nagabhushan Rao

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Germany

(Received in Germany 10 January 1973; received in UK for publication 17 January 1973)

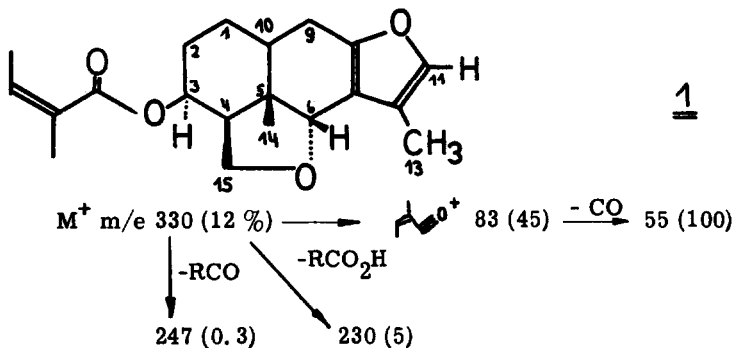
Die Wurzeln der südafrikanischen Composite *Othonna quinquedentata* Thunb. (Tribus Senecio-
neae) enthalten mehrere Sesquiterpene, deren Strukturen weitgehend geklärt werden konnten.
Die spektroskopischen Daten lassen erkennen, dass es sich in allen Fällen um Furan-Deri-
vate handelt, die verschiedene O-Funktionen besitzen.

Die am wenigsten polare Substanz ist offensichtlich ein Angelicaester [qq 4.25 τ (1) ($J = 7 + 1$ Hz); dq 8.05 (3) ($J = 7 + 1$) und dq 8.21 (3) ($J = 1 + 1$) (in C_6D_6 ; in $CHCl_3$ m)] (2). Da die Verbindung nach der massenspektroskopisch ermittelten Summenformel von $C_{20}H_{26}O_4$ (3) neben dem Furan-Sauerstoff noch eine weitere O-Funktion enthalten muss, dürften die beiden Doppeldoublets bei 6.09 (1) ($J = 7.5 + 7.5$) und 6.32 (1) ($J = 7.5 + 11$) sowie das verbreiterte Singulett bei 5.43 (1) für einen 5-Ringäther sprechen ($J_{gem.} = 7.5$ Hz). Das relativ tief liegende Methylsingulett bei 8.63 spricht für eine nahe stehende O-Funktion, so dass die folgen-
de Partialstruktur wahrscheinlich ist:



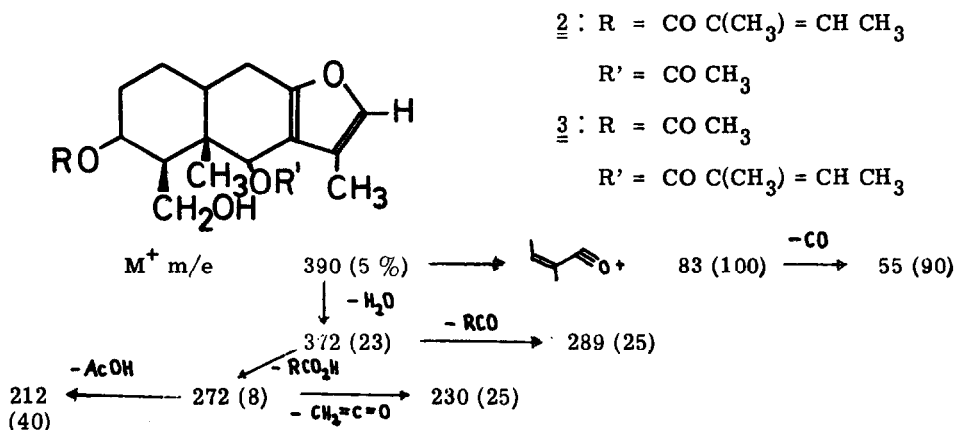
H_B dd 6.32 ($J_{AB} = 11$; $J_{BC} = 7.5$); H_C dd 6.09 ($J_{AC} = 7.5$); H_D s (br) 5.43; H_E s 8.63;
 H_F d 8.00 ($J = 1$); H_G q 3.00 ($J = 1$).

Ein verbreitertes Doppeldoublett bei 4.69 (1) ($J = 5 + 2$) spricht für einen Angelicaester-Rest am C-Atom 3, der axial angeordnet sein muss, während ein Multiplett bei 7.45 den C_9 -Protonen zugeordnet werden kann. Daraus ergibt sich, dass dem Ester wahrscheinlich die Struktur 1 zukommt:

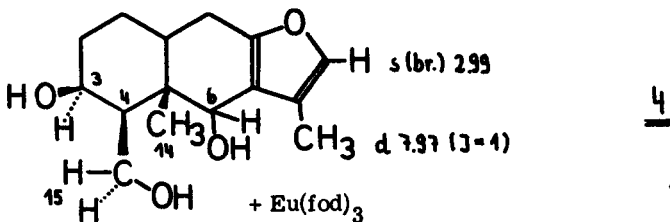


Die Stereochemie konnte jedoch aus Substanzmangel nicht eindeutig gesichert werden. Modellbetrachtungen zeigen jedoch, dass die angegebenen Konfigurationen am besten mit den NMR-Daten vereinbar sind.

Im Anschluss an 1 eluiert man bei der Chromatographie des Extraktes ein auch durch Dünnschichtchromatographie nicht auftrennbares Isomergemisch. Die beiden Diester besitzen die Summenformel $C_{22}H_{30}O_6$. NMR- und Massenspektrum lassen erkennen, dass es sich um Angelicaester handelt, die ausserdem noch eine Acetat- sowie eine CH_2OH -Gruppe enthalten. Die Isomeren unterscheiden sich offenbar nur durch die Stellung der beiden Esterreste. Zwei verbreiterte Singulets bei 3.53 und 3.66 (Verhältnis 2 : 1) lassen erkennen, dass einmal der Angelicaesterrest und einmal der Acetat-Rest am C_6 steht (der Deshielding-Effekt verschiebt, wie in ähnlichen Fällen, die Lage um ca. 0.1 - 0.15 τ). Ein schmales Multiplett bei 4.7 τ spricht dafür, dass die zweite Estergruppe jeweils an C_3 axial angeordnet ist, während ein Doppeldublett bei 7.40 ($J = 17 + 6$) einem C_9 -Proton zuzuordnen sein dürfte. Mit diesen Daten sind am besten die Strukturen 2 und 3 vereinbar:

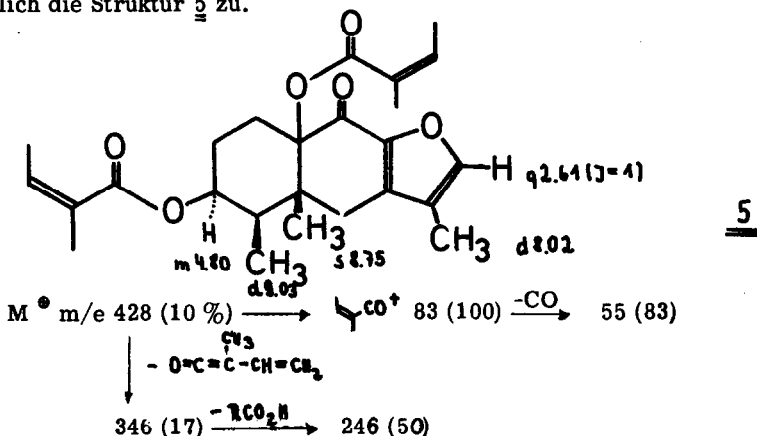


Die Verseifung von 2 und 3 führt zu einem einheitlichen kristallisierten Triol (Schmp. 122 °) dem die Struktur 4 zukommen muss:

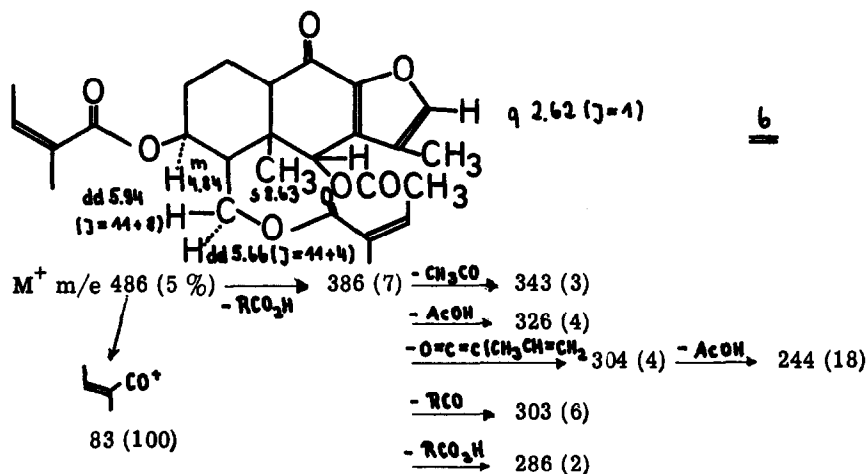


H ₃	dd 5.75 (J = 5 + 2)	m 2.80
H ₁₅	m 6.08	dd 3.30 (J=11+7.5) + dd 4.63 (J=7.5 + 7.5)
H ₁₄	s 8.55	s 6.84
H ₆	t 5.43 (J = 1)	t 4.00

Bei zwei weiteren Estern handelt es sich um α -Furanketone (UV: $\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$). Die weniger polare Substanz mit der Summenformel C₂₅H₃₂O₆ ist ein Di-angelicaester. Mit Methylat wird eine Estergruppe durch OCH₃ ersetzt [M⁺ m/e 360 (20 %); -RCO₂H 260 (6); 83 (100)]. Man beobachtet wiederum ein schmales Multiplett bei 4.80 (1), jedoch kein zweites Signal, so dass der zweite Esterrest wahrscheinlich an C₁₀ steht. Somit kommt diesem Diester wahrscheinlich die Struktur 5 zu:



Das zweite α -Furanketon der Summenformel C₂₇H₃₄O₈ ist ein Triester mit zwei Angelicaester- und einem Acetat-Rest. Da ein verbreitertes Singulett bei 3.64 zu beobachten ist, lässt sich zusammen mit den übrigen Daten 6 als wahrscheinlichste Struktur annehmen:



Aus Substanzmangel konnte jedoch die Struktur 6 nicht eindeutig abgesichert werden.

Derartige Furanoeremophilane sind in den verwandten Gattungen der Tribus Senecioneae sehr häufig.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herr Dr. Nagabhushan Rao dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium. Den Mitarbeitern des Botanical Institute, University of Stellenbosch, danken wir für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, XXII.
XXI. Mittel. : F. Bohlmann und N. Rao, Chem. Ber. (im Druck)
- (2) Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) aufgenommen.
- (3) Die Massenspektren wurden mit dem MS 9 der Firma AEI oder dem Varian-MAT 711 mit Datenverarbeitung aufgenommen. Die Summenformeln wurden durch Hochauflösung ermittelt.