

Ferdinand Bohlmann, Käthe-Marie Rode und Michael Grenz

Polyacetylenverbindungen, CXXXVII¹⁾

Über die Inhaltsstoffe von *Dicoma zeyheri*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

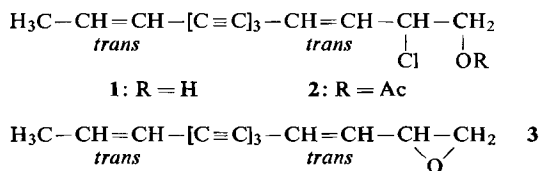
(Eingegangen am 20. April 1967)

■

Die Wurzeln und Blätter der in Südafrika heimischen Composite *Dicoma zeyheri* enthalten neben geringen Mengen von En-triin-enen relativ große Mengen einer Allensäure (**5**) und deren Methylester.

■

Arten der Gattung *Dicoma*, die zum Tribus *Mutisiae* gehört, sind bisher noch nicht untersucht worden. Die Untersuchung von *Dicoma zeyheri* ergibt, daß diese Pflanze nur kleine Mengen von zwei Polyinen enthält, bei denen es sich um En-triin-ene handelt. Beide gehen durch Alkali-Behandlung²⁾ in das Epoxid **3** über, so daß auf Grund der Polarität der Ausgangsverbindungen angenommen werden darf, daß **1** und **2** vorgelegen haben, die wir bisher nur bei einigen *Centaurea*- und *Carthamus*-Arten gefunden haben²⁾.

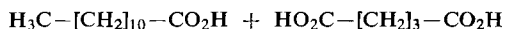
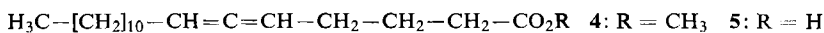


Daneben enthält die Pflanze große Mengen eines Esters und einer Säure, die beide keine UV-Absorption zeigen, jedoch im IR-Spektrum das Vorliegen einer Allengruppierung erkennen lassen. Das NMR-Spektrum des Allenesters zeigt, daß es sich um einen langkettigen Methylester handelt, der außer denen der Allengruppierung [m 5.01 τ (2)] keine weiteren olefinischen Protonen enthält. Neben einem Multiplett bei 8.74 τ , das etwa 9 CH₂-Gruppen entspricht, beobachtet man vier weitere CH₂-Signale, die zu tieferen Feldern verschoben sind: t 7.73 τ (2) ($J = 6$), tt 8.30 τ (2) ($J = 6$ und 6), m 8.0 τ (2) und tt 8.30 τ (2) ($J = 6 \times 6$). Das wäre gut vereinbar mit der Struktur **4** für den Allenester, da bei derartigen Verbindungen das Signal für die zur Carboxylgruppe β -ständige CH₂-Gruppe bei ca. 8.3 τ erscheint. Durch oxydativen Abbau zu Laurinsäure und Glutarsäure wird diese Annahme gesichert und durch das Massenspektrum³⁾ bestätigt.

¹⁾ CXXXVI. Mitteil.: F. Bohlmann, R. Jente, W. Lucas, J. Laser und H. Schulz, Chem. Ber. 100, 3183 (1967), vorstehend.

²⁾ F. Bohlmann, S. Postulka und J. Ruhnke, Chem. Ber. 91, 1642 (1958).

³⁾ Eine Diskussion des Spektrums folgt demnächst.



Den gleichen Ester **4** erhält man bei der Veresterung der isolierten Säure mit Diazomethan. Demnach enthält die Pflanze die durch Verseifung von Samenfetten⁴⁾ von *Leonotis nepetaefolia* L. — einer *Libiate* — erhaltene Labelleninsäure und deren Methyl ester, daneben in geringerer Menge auch Linolen-, Linol- und Palmitinsäuremethyl ester. Bemerkenswert ist die ungewöhnlich hohe Konzentration der noch nicht aus anderen Pflanzen isolierten Verbindungen **4** und **5** (ca. 2.8% des Wurzelrockengewichtes).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl₄ im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl₄ im Varian HA 100 mit TMS als innerem Standard und das Massenspektrum im MS 9 aufgenommen. Für die Gaschromatographien benutzte man den Perkin-Elmer F 7, Säule: Äthylenglykoladipat auf Chromosorb W (Helium als Trägergas).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Dicoma zeyheri: 200 g zerkleinerte, lufttrockene Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther und trennte den erhaltenen Extrakt (8 g) zunächst grob an Al₂O₃ (Akt.-St. II, schwach sauer). Mit Petroläther/1% Äther eluierte man 3.5 g nicht völlig reines **4** und ca. 2 mg **2**, schließlich mit Petroläther/Äther (1:1) 1 mg **1** sowie **5**, das erst mit Äther vollständig eluiert wurde. Insgesamt erhielt man 2.1 g **5**, das durch Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonatlösung von Begleitstoffen abgetrennt wurde. **4** ließ sich durch fraktionierte Destillation reinigen. Gaschromatographisch (Temp. 200°) waren als Beimengungen ca. 5% *Linolensäure-methylester* und 1% *Linolsäure-methylester* sowie 1% *Palmitinsäure-methylester* zu identifizieren.

1 und **2** wurden durch dünn-schichtchromatographischen Vergleich (SiO₂, Äther/Petroläther 1:4) sowie durch Überführung in **3** identifiziert. Das Gemisch von **1** und **2** löste man in 3 ccm Methanol und erwärmte 5 Min. mit 50 mg KOH in 1 ccm Wasser. Nach Chromatographie an Al₂O₃ mit Äther/Petroläther 1:100 erhielt man ca. 1 mg **3**, das mit authent. **3** nach Dünn-schichtchromatographie, UV- und IR-Spektrum übereinstimmte.

Octadecadien-(5,6)-säure-(1)-methylester (4): Farbloses Öl, Sdp. 0.005 120° (Luftbadtemp.). Kristallisiert bei -10°.

IR: -CO₂R 1747; -CH=C=CH- 1963/cm.

NMR: H₃C-[CH₂]₉-CH₂-C=t (verbreitert) 9.12 τ (3) (J = 6), m 8.74 τ (18), m 8.0 τ (2); -CH=C=CH- m 5.01 τ (2); =C-CH₂CH₂CH₂CO₂CH₃ m 8.0 τ (2), tt 8.30 τ (2) (J = 6 und 6), t 7.73 τ (2) (J = 6), s 6.40 τ (3).

C₁₉H₃₄O₂ Mol.-Gew. 294.2559 (massenspektroskop.), ber. 294.2559

$$[\alpha]_{22}^{\lambda} = \frac{578}{-48.9} \quad \frac{546}{-55.2} \quad \frac{436}{-92.3} \quad \frac{405 \text{ m}\mu}{-109^{\circ}} \quad (c = 1.62, \text{ in CH}_3\text{OH}); (\text{Leitz LEP 1}).$$

(Lit.⁴⁾; [α]_D = -47.3°.)

⁴⁾ M. O. Bagby, C. R. Smith jr. und I. A. Wolff, J. org. Chemistry **30**, 4227 (1965).

Octadecadien-(5,6)-säure-(1) (5): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 22–23°.

IR: $-\text{CO}_2\text{H}$ 3600–2200, 1712; $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-$ 1963/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_9-\text{CH}_2-\text{C}=\text{t}$ 9.12 τ (3) ($J = 6$), m 8.74 τ (18), m 8.0 τ (2); $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-$ m 5.0 τ (2); $=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ m 8.0 τ (2), m 8.22 τ (2), t 7.64 τ (2) ($J = 6$), s -1.8 τ (1).

$$[\alpha]_{22}^{\lambda} = \frac{578}{-66} \quad \frac{548}{-75} \quad \frac{436}{-125} \quad \frac{405}{-149} \quad \frac{365 \text{ m}\mu}{-192^{\circ}} \quad (c = 1.34, \text{ in } \text{CH}_3\text{OH})$$

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (280.4) Ber. C 77.21 H 11.52 Gef. C 76.91 H 11.75

2 g **5** in 10 ccm Äther wurden mit der äquiv. Menge *Diazomethan* in Äther umgesetzt und der erhaltene *Ester* i. Vak. destilliert. Farbloses Öl, Sdp._{0,005} 120°, identisch mit **4**.

50 mg **5** in 5 ccm Pyridin, 2 ccm Wasser und 2 ccm Aceton oxydierte man bei 50° mit 12 ccm 1proz. *Kaliumpermanganat*-Lösung. Nach Abfiltrieren des Mangandioxids wurde mit HCl angesäuert und ausgeäthert. Die Ätherlösung gab mit *Diazomethan Laurinsäure-methylester* (Ausb. 80%), der gaschromatographisch identifiziert wurde (130°). Die wäßr. Phase dampfte man ein und veresterte mit *Diazomethan*. Man erhielt nur *Glutarsäure-dimethylester*, der gaschromatographisch identifiziert wurde (130°).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus den oberirdischen Teilen: 135 g zerkleinerte, lufttrockene oberirdische Teile extrahierte man zweimal mit Äther und digerierte den erhaltenen Extrakt mit Methanol. Der lösliche Anteil wurde grob an Al_2O_3 aufgetrennt. Die unpolaren Fraktionen (Petroläther/Äther 20:1) enthielten 300 mg **4** und ca. 50 mg *Linolensäure-methylester* sowie je 10 mg *Linolsäure-* und *Palmitinsäure-methylester*. Die polaren Fraktionen nahm man in Methanol auf und neutralisierte mit methanol. Kalilauge. Nach Eindampfen trennte man die Neutralteile durch Digerieren mit Petroläther ab und zersetzte die zurückbleibenden Salze mit verd. Schwefelsäure. Die erhaltene Säure (0.2 g) war identisch mit **5**.

[177/67]