

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 160¹⁾

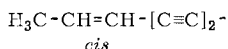
Über die Inhaltsstoffe von *Aster bellidiastrum* Scop.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

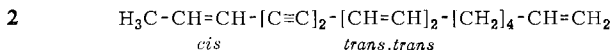
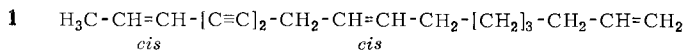
(Eingegangen am 11. September 1968)

Aus *Aster bellidiastrum* Scop. und verwandten Arten werden die in diesem Tribus noch nicht, aber bereits in anderen Compositen gefundenen C₁₇-Polyine **1**, **6** und **8** sowie als neuer Naturstoff Heptadecatetraen-(2*c*.8*t*.10*r*.16)-diin-(4.6) (**2**) isoliert. Die biogenetischen Zusammenhänge werden diskutiert.

Im Rahmen der systematischen Untersuchung zahlreicher *Aster*-Arten haben wir auch einige Vertreter der Sektion *Alpigenia* untersucht. Die Wurzeln von *Aster bellidiastrum* Scop. enthalten ein Gemisch von zwei schwer trennbaren Kohlenwasserstoffen, bei denen es sich nach dem UV-Spektrum um ein En-diin und ein En-diin-dien handeln muß. IR- und NMR-Spektrum lassen erkennen, daß jeweils eine Doppelbindung *cis*-konjugiert ist und daß in beiden Verbindungen die folgende Gruppierung vorliegt:



Weiterhin erkennt man im NMR-Spektrum eine unkonjugierte Vinylgruppe und in dem En-diin die Gruppierung $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\textit{cis})$. Zusammen mit dem Massenspektrum kommen daher für die beiden Kohlenwasserstoffe nur die Strukturen **1** und **2** in Betracht:



Während **1** bereits früher aus *Chrysanthemum*-Arten isoliert wurde²⁾, ist **2** bisher nur als *all-trans*-Isomeres in *Centaurea*-Arten gefunden worden³⁾.

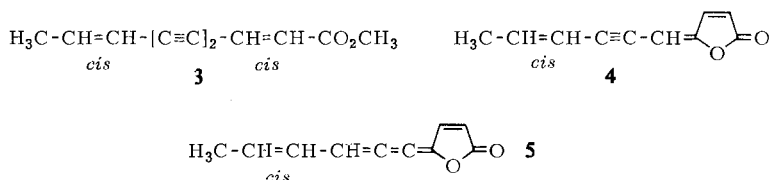
Die polareren Fraktionen enthalten als Hauptinhaltsstoff Matricariaester (**3**) sowie das entsprechende Lacton **4** und das isomere Kumulen **5**, das bisher nur aus Vertretern der Gattungen *Conyza*, *Boltonia* und *Erigeron* isoliert werden konnte⁴⁾.

¹⁾ 159. Mitteil.: F. Bohlmann, P. Blaszkiewicz und E. Bresinsky, Chem. Ber. 101, 4163 (1968).

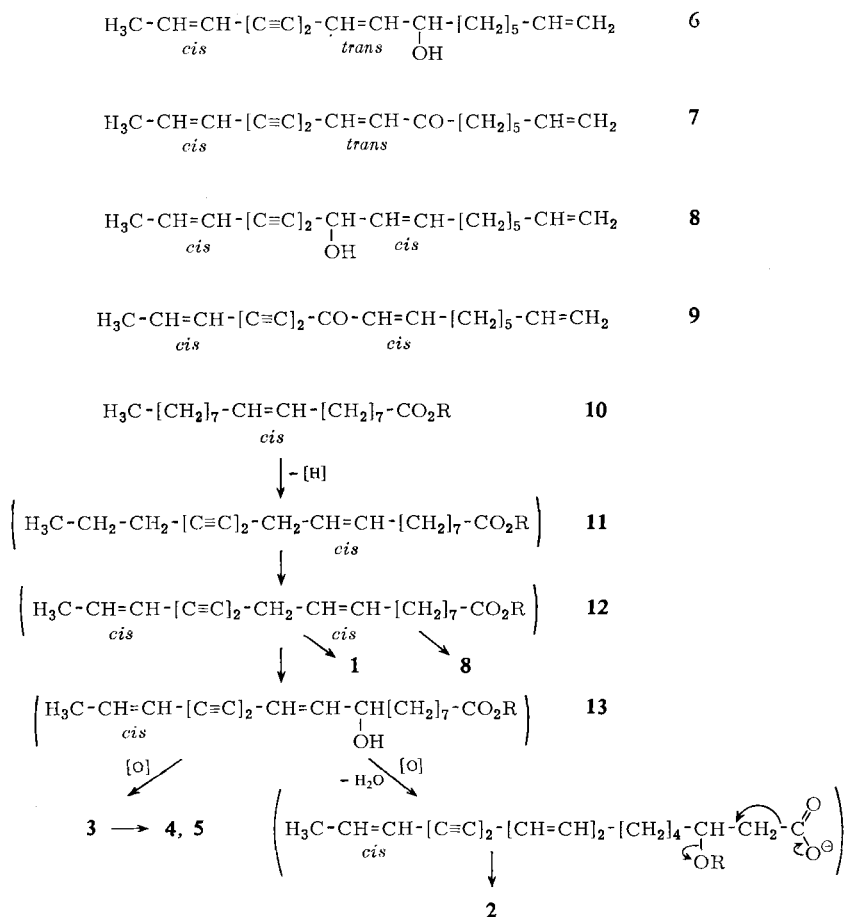
²⁾ F. Bohlmann, H. Mönch und U. Niedballa, Chem. Ber. 99, 586 (1966).

³⁾ F. Bohlmann, S. Postulka und J. Ruhnke, Chem. Ber. 91, 1642 (1958).

⁴⁾ F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Chem. Ber. 98, 2236 (1965).



Zusammen mit **5** erhält man ein Gemisch zweier Alkohole, bei denen es sich nach dem UV-Spektrum um ein En-diin-en und ein En-diin handeln muß. Da eine Reindarstellung nicht gelang, haben wir das Gemisch mit Mangandioxid oxydiert und die erhaltenen Oxydationsprodukte dünnenschichtchromatographisch aufgetrennt. UV-, IR- und NMR-Spektrum lassen erkennen, daß die Ketone **7** und **9** vorliegen, so daß die früher aus Vertretern des Tribus *Cynareae* isolierten Alkohole **6**⁵⁾ und **8**⁶⁾ vorgelegen haben müssen.



5) F. Bohlmann, K.-M. Rode und E. Waldau, Chem. Ber. **100**, 1915 (1967).

6) F. Bohlmann, S. Köhn und E. Waldau, Chem. Ber. **99**, 3201 (1966).

Die oberirdischen Teile von *A. bellidiastrum* enthalten Cosmen, das wie **4** und **5** in *Conyza*-Arten vorkommt⁴⁾, sowie **3**, **4** und **5**.

Die *Aster*-Arten der Sektion *Alpigenia* enthalten somit mehrere C₁₇-Polyine, die erneut die wahrscheinliche Biogenese der in diesem Tribus weitverbreiteten C₁₀-Ester stützen. Für die Bildung von **3** ist vorstehendes Schema anzunehmen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit und der Stiftung Volkswagenwerk für das Massenspektrometer.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl₄ im Beckman IR 9, NMR-Spektren im Varian HA 100 (TMS als innerer Standard) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Alle Mengenangaben beziehen sich auf spektroskopisch ermittelte Werte. Bereits bekannte Verbindungen wurden durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren identifiziert.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Aster bellidiastrum Scop.: 500 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt zunächst grob an 200 g SiO₂ (Akt.-St. II, schwach sauer). Mit Petroläther eluierte man ein Gemisch von 4 mg **1**¹⁾ und 20 mg **2**, das durch Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO₂, HF 254, Petroläther) weitgehend getrennt werden konnte. Mit Petroläther/5% Äther erhielt man 100 mg **3** und mit 10% Ätherzusatz 20 mg **4** sowie 50 mg **5**⁴⁾, das noch 20 mg **6** und **8** enthält. Nach Rechromatographie der **5** enthaltenden Fraktion an Al₂O₃ wird **5** weitgehend zerstört. Das erhaltene Gemisch von **6**⁵⁾ und **8**⁶⁾ rührte man 1 Stde. mit 100 mg Mangandioxid in 5 ccm Äther. Nach DC (Petroläther/10% Äther) erhält man in 70proz. Ausb. die Ketone **7** und **9**, identisch mit authent. Material.

200 g oberirdische Teile wurden wie oben extrahiert. Der erhaltene Extrakt gab nach Chromatographie an SiO₂ 15 mg *Cosmen*⁴⁾, 1 mg **3**, 2 mg **2**, 5 mg **4** und 20 mg **5**⁴⁾.

Heptadecatetraen-(2c.8t.10t.16)-diin-(4.6) (2): Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl.

UV: λ_{max} 337, 316, 296, 267, 252 mμ.

IR: —C≡C— 2220, 2150; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 992; —CH=CH₂ 3080, 1860, 990, 920/cm.

NMR: H₃C—CH=CH—C≡ dd τ 8.04 (3) (*J* = 7 und 1 Hz); olef. H m 3.0–4.6 (7); —CH₂—C≡ m 7.85 (4); —C≡CH₂ m 5.03 (2); —[CH₂]₂— m 8.65 (4).

Massenspektrum: M⁺ *m/e* 224.1558 (35%) (ber. C₁₇H₂₀ 224.1565); —[CH₂]₃—CH=CH₂ 155 (29%); C₁₁H₉ 141 (61%); C₁₀H₈ 128 (40%); C₉H₇ 115 (62%); C₇H₇ 91 (48%); C₆H₅ 77 (50%); ¹³CH₂—CH=CH₂ 41 (100%).

[426/68]