

Ferdinand Bohlmann, Christa Zdero und Hans Kapteyn

Polyacetylenverbindungen, 163<sup>1)</sup>

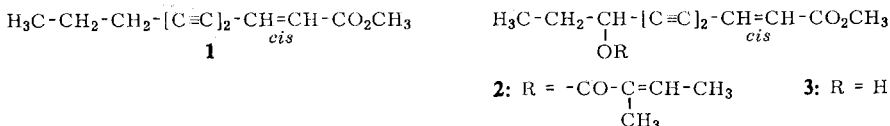
## Über die Acetylenverbindungen des Tribus *Astereae*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

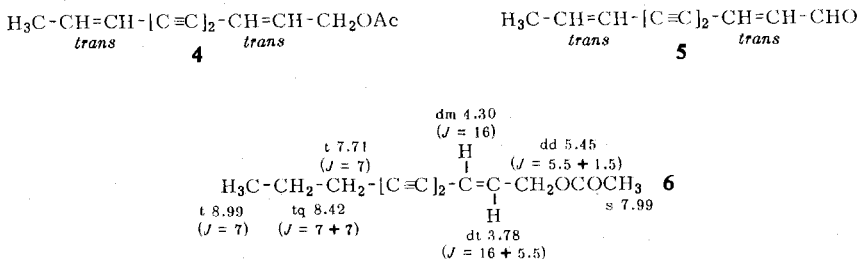
(Eingegangen am 11. September 1968)

In zahlreichen Vertretern des Tribus *Astereae* herrschen C<sub>10</sub>-Verbindungen vor. Einige Arten enthalten jedoch auch C<sub>17</sub>-Verbindungen. Die Strukturen bisher nicht isolierter Acetylenverbindungen (**3**, **6**, **14**, **15**, **16**, **18**, **19**) werden geklärt und die biogenetischen Zusammenhänge diskutiert.

Kürzlich haben wir gezeigt, daß zahlreiche *Aster*-Arten neben Cumarinen stets Lachnophyllumester (**1**) und den entsprechenden Ester **2** enthalten<sup>2)</sup>. Eine eingehende Untersuchung des Wurzelextraktes von *Aster radula* zeigt, daß hier neben **1** und **2** auch der 8-Hydroxy-lachnophyllumester (**3**) vorkommt:



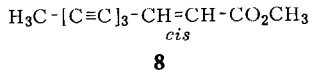
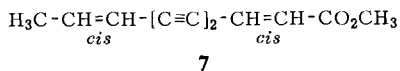
Es gibt jedoch viele *Aster*-Arten, die andere Acetylenverbindungen enthalten. So enthält z. B. *Aster linosyris* Bernh. nur das Matricarianolacetat (**4**), das zusammen mit dem entsprechenden Aldehyd **5** auch aus *A. tanacetifolia* H. B. et Kth. isoliert werden kann. *A. sibiricus* L. enthält dagegen neben **4** auch **1** sowie ein weiteres Acetat, dem auf Grund der spektralen Daten nur die Struktur eines *trans*-Lachnophyllumacetats (**6**) zukommen kann:



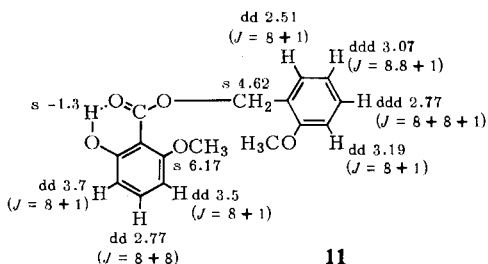
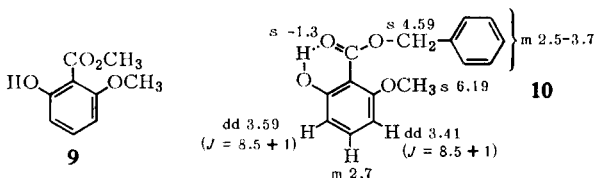
<sup>1)</sup> 162. Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 102, 1679 (1969), vorstehend.

<sup>2)</sup> F. Bohlmann, C. Zdero und H. Kapteyn, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

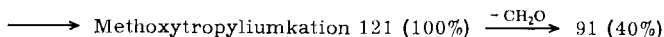
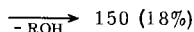
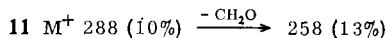
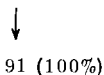
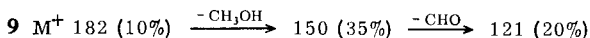
Aus den Wurzeln von *A. ptarmicoides* isoliert man neben Matricariaester (7) auch Dehydromatricariaester (8):



Daneben enthalten die Wurzeln dieser Art einige Benzoesäurederivate. Nach den spektralen Daten handelt es sich neben dem bereits bekannten 6-Methoxy-salicylsäure-methylester<sup>3)</sup> (9) um die Benzylester **10** und **11**:



Die Massenspektren von **9** und **11** zeigen folgende Fragmente:



Aus den Wurzeln von *Gutierrezia gymnospermoides* haben wir neben **12** und **13** einen weiteren Ester isoliert, dem auf Grund der spektralen Daten die Struktur **14** zukommen muß.

<sup>3)</sup> H. W. B. Clewer, St. J. Green und F. Tutin, J. chem. Soc. [London] **1915**, 835.









Tab. 1. NMR-Signale von **17** und **5** in verschiedenen Lösungsmitteln ( $\tau$ -Werte)

LM	A	B	C	D	E	F
<b>17:</b>						
CCl <sub>4</sub>	dd 0.46 ( $J = 5 + 2.5$ )		ABq 3.51	t 7.63 ( $J = 6.7$ )	td 8.37 ( $J = 7 + 6.7$ )	t 8.96 ( $J = 7$ )
(D <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CO	d 0.36 ( $J = 7.5$ )	dd 3.50 ( $J = 15.5 + 7.5$ )	dt 3.09 ( $J = 15.5 + 0.7$ )	t 7.57 ( $J = 6.7$ )	td 8.41 ( $J = 7 + 6.7$ )	t 9.01 ( $J = 7$ )
$\Delta$	-0.10	-0.01	-0.42	-0.06	+0.04	+0.05
<b>5:</b>						
CCl <sub>4</sub>	dd 0.44 ( $J = 7 + 1.8$ )		ABq 3.46	dq 4.37 ( $J = 15.5 + 1.8$ )	dq 3.58 ( $J = 15.5 + 7$ )	dd 8.09 ( $J = 7 + 1.8$ )
(D <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CO	d 0.36 ( $J = 7.5$ )	dd 3.48 ( $J = 15.5 + 7.5$ )	dd 3.03 ( $J = 15.5 + 0.7$ )	ddq 4.25 ( $J = 15.5, 0.7 + 1.8$ )	dq 3.50 ( $J = 15.5 + 6.8$ )	dd 8.14 ( $J = 6.8 + 1.8$ )
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	d 1.05	dd 3.86	dd 4.29	ddq 4.74	dq 3.96	dd 8.73
$\Delta$ CCl <sub>4</sub> /(D <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CO	-0.08	+0.02	-0.43	-0.12	-0.08	-0.05
$\Delta$ CCl <sub>4</sub> /C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	+0.61	+0.40	+0.83	+0.37	+0.38	+0.64

Tab. 2. Zusammenstellung der Gattungen des Tribus *Astereae* mit den jeweils vorkommenden Acetylenverbindungen

<b>Subtribus Solidagininae</b>	
<i>Xanthocephalus</i>	C <sub>10</sub> (1) <sup>6)</sup>
<i>Grindelia</i>	C <sub>10</sub> (4, 5, 12, 13) <sup>4)</sup>
<i>Gutierrezia</i>	C <sub>10</sub> (4, 12, 13, 14)
<i>Solidago</i>	C <sub>10</sub> (4, 20) <sup>7)</sup>
<i>Diplopappus</i>	C <sub>10</sub> (4 und O-reichere <sup>1)</sup> )
<b>Subtribus Grangenaee</b>	
<i>Dichrocephala</i>	C <sub>18</sub> <sup>6)</sup>
<b>Subtribus Bellidinae</b>	
<i>Erodiohyllum</i>	C <sub>17</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -[C≡C] <sub>2</sub> -CH-CH=CH-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -CH=CH <sub>2</sub> und Derivate) <sup>8)</sup>
<i>Myriactis</i>	C <sub>17</sub> (H <sub>2</sub> C=CH-CH- $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \end{array}$ -[C≡C] <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -CH=CH <sub>2</sub> ) <sup>6)</sup>
<i>Brachycome</i>	C <sub>10</sub>
<i>Bellis</i>	C <sub>10</sub> <sup>9)</sup> (1, 4 <sup>7)</sup> , 7, 18, 19)
<b>Subtribus Asterinae</b>	
<i>Amellus</i>	C <sub>10</sub> (4, 7, 20 und H <sub>3</sub> C-CH=CH-C≡C-CH=  ) 21) <sup>6, 7)</sup>
<i>Boltonia</i>	C <sub>10</sub> (1, 7, 21 und H <sub>3</sub> C-CH=CH-CH=C=C=  ) 22) <sup>10)</sup>
<i>Asteromea</i>	C <sub>10</sub> (7) <sup>6)</sup>
<i>Townsendia</i>	C <sub>10</sub> (4) <sup>7)</sup> (1, 7, 21 <sup>6)</sup> )
<i>Callistephus</i>	C <sub>10</sub> (6, 14, 15, 16)
<i>Aster</i>	
Sekt. <i>Lynosyris</i>	C <sub>10</sub> (4) <sup>6)</sup>
Sekt. <i>Machaeranthea</i>	C <sub>10</sub> (4, 5) <sup>6)</sup>
Sekt. <i>Tripoleum</i>	C <sub>10</sub> (4) <sup>6)</sup>
Sekt. <i>Biotia</i>	C <sub>17</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH=CH-C≡C-[CH=CH] <sub>2</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -CH=CH <sub>2</sub> und Derivate) <sup>11)</sup>
Sekt. <i>Alpigenia</i>	C <sub>17</sub> (H <sub>3</sub> C-CH=CH-[C≡C] <sub>2</sub> -[CH=CH] <sub>2</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -CH=CH <sub>2</sub> und Derivate) <sup>12)</sup>
Sekt. <i>Orthomeris</i>	C <sub>10</sub> (7, 8) <sup>6)</sup>
Sekt. <i>Aster</i>	C <sub>10</sub> (1, 2, 7) <sup>2, 7)</sup>
<i>Erigeron</i>	C <sub>10</sub> (1, 7, 22) <sup>6, 7)</sup>
<i>Lachnophyllum</i>	C <sub>10</sub> (1) <sup>13)</sup>
<i>Felicia</i>	C <sub>10</sub> (4, 7, 20) <sup>6, 7)</sup>
<b>Subtribus Conyzinae</b>	
<i>Conyza</i>	C <sub>10</sub> (1, 7, 21, 22) <sup>10)</sup>

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

<sup>6)</sup> F. Bohlmann und Mitarbb., unveröffentlicht.

<sup>7)</sup> N. A. Sörensen, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 98.

<sup>8)</sup> F. Bohlmann, C. Zdero und U. Niedballa, Chem. Ber. 101, 2987 (1969).

<sup>9)</sup> D. Holme und N. A. Sörensen, Acta chem. scand. 8, 280 (1954).

<sup>10)</sup> F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Chem. Ber. 98, 2236 (1965).

<sup>11)</sup> F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 102, 1037 (1969).

<sup>12)</sup> F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 102, 1034 (1969).

<sup>13)</sup> W. Wiljams, W. Smirnow und W. Golnow, Zhur. obschei Khim. 5, 1195 (1935); C. 1936 I, 3347.

## Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  im Varian HA 100 (TMS als innerer Standard) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Alle Pflanzenproben wurden frisch zerkleinert und zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) extrahiert. Die Extrakte chromatographierte man zunächst grob an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (schwach sauer, Akt.-St. II) und reinigte die einzelnen Fraktionen weiter durch Dünnschichtchromatographie ( $\text{SiO}_2$  HF 254). 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 sibiricus L.*: 110 g Wurzeln ergaben nach Chromatographie des Extraktes 5 mg **1**, 5 mg **4**<sup>4)</sup> und 25 mg **6**.

*trans-Lachnophyllolacetat (6)*: Farbloses Öl, Sdp.<sub>0.001</sub> 90°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  284, 267, 254 m $\mu$  ( $\epsilon = 15000, 18100, 13200$ ).

IR:  $-\text{OAc}$  1750, 1245;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2240; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$  956/cm.

MS:  $\text{M}^+$  190.0992 (ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$  190.0993);  $\text{M}^+$  5%,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  *m/e* 161 (5%),  $-\text{COCH}_3$  147 (7%),  $-\text{OCOCH}_3$  131 (7%),  $\text{C}_9\text{H}_7$  115 (12%),  $\text{C}_7\text{H}_7$  91 (21%),  $\text{COCH}_3$  43 (100%).

Nach Verseifung mit wäbr.-methanol. KOH-Lösung erhielt man *trans-Lachnophyllol*, identisch mit authent. Material<sup>15)</sup>.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Gutierrezia gymnospermoides*: Den Extrakt aus 175 g Wurzeln chromatographierte man an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit Petroläther/Äther (20 : 1) eluierte man ein Gemisch von 20 mg **13** und **14** und mit 25% Ätherzusatz 8 mg **12**<sup>4)</sup>. **13** und **14** trennte man durch Dünnschichtchromatographie ( $\text{SiO}_2$  HF 254, Äther/Petroläther 1 : 10).

*Decatrien-(2*t*,6*t*,8*t*)-in-(4)-ol-(1)-angelicat (14)*: Farbloses Öl, Sdp.<sub>0.001</sub> 110° (Kugelrohr).

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  310, 294 m $\mu$  ( $\epsilon = 33200, 36450$ ).


IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1725; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$  1640, 995; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$  960/cm.

MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 230.131 (ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$  230.131).

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Aster radula*: Den Extrakt aus 2.4 kg Wurzeln chromatographierte man an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit Petroläther/2% Äther erhielt man 40 mg **1**, mit 5% Ätherzusatz 25 mg **2** und mit 50% Äther 3 mg **3**, identisch mit synthetischem Material<sup>14)</sup>.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus den Wurzeln von Aster ptarmicooides Torr et Gray*: Den Extrakt aus 900 g Wurzeln chromatographierte man an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit Petroläther/2% Äther eluierte man 2 mg **7** und 5 mg *cis.trans*-**7**<sup>16)</sup> sowie 5 mg *cis*-**8**. Mit 50% Ätherzusatz eluierte man 10 mg **9**<sup>3)</sup>, 250 mg **10** und 30 mg **11**, die erst durch DC völlig trennbar waren.

*6-Methoxy-salicylsäure-benzylester (10)*: Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 40°.

IR:  3500–2900, 1665; Aromat 1615, 1590/cm.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  316.5, 255, 208 m $\mu$  ( $\epsilon = 3900, 10400, 27200$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (248.3) Ber. C 69.78 H 5.42 Gef. C 69.97 H 5.39


14) F. Bohlmann und G. Grau, Chem. Ber. **98**, 2608 (1965).

15) T. Bruun, C. Haug und N. A. Sørensen, Acta chem. scand. **4**, 850 (1950).

16) T. Bruun, P. Christensen, C. Itang, J. Stene und N. A. Sørensen, Acta chem. scand. **5**, 1244 (1951).



6-Methoxy-salicylsäure-(2-methoxy-benzylester] (**11**): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 35°.

IR:  3500–2900, 1665; Aromat 1615, 1590/cm.

MS:  $M^+$  *m/e* 288.0993 (ber. für  $C_{16}H_{16}O_5$  288.0998).

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Callistephus chinensis* Nees: Den Extrakt aus 2 kg Wurzeln chromatographierte man an  $Al_2O_3$ . Mit Petroläther/Äther (20 : 1) eluierte man ein Gemisch von **6** und **15**, das sich durch DC (Petroläther/Äther 20 : 1) trennen ließ. Die unpolarere Zone enthielt 25 mg **15** und die polarere 4 mg **6**. Äther/Petroläther (1 : 1) eluierte 3 mg **16**<sup>15</sup>, das zur Reinigung mit 50 mg  $MnO_2$  2 Stdn. oxydiert wurde. Man erhielt in 90proz. Ausb. **17**, identisch mit synthetischem Material<sup>6)</sup>.

*Lachnophyllol-angelicat* (**15**): Farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{max}$  284, 267, 254  $m\mu$  ( $\epsilon = 15\,500, 18\,800, 13\,300$ ).

IR:  $-C\equiv C-$  2240;  $-CH=C-CO_2R$  1732, 1655; *trans*- $CH=CH-$  950/cm.

MS:  $M^+$  *m/e* 230.131 (ber. für  $C_{15}H_{18}O_2$  230.131).

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Bellis perennis* L.: 850 g Wurzeln (Gartenhybride) ergaben einen Extrakt, der nach Chromatographie 25 mg **1** und 40 mg **7** (Äther/Petroläther 1 : 20) und 15 mg **18** und **19** (10% Ätherzusatz) lieferte.

2-Hydroxy-2.3-dihydro-matricariaester-angelicat (**18**) und 2-Hydroxy-2.3-dihydro-lachnophyllumester-angelicat (**19**): Farbloses, nicht getrenntes Öl.

UV:  $\lambda_{max}$  282, 266, 252, 238, 212  $m\mu$ .

IR:  $-C\equiv C-$  2240;  $-CO_2R$  1745, 1730;  $-CH=CH-$  1650, 1625/cm.

MS:  $M^+$  *m/e* 274.120 und 276.136 (ber. für  $C_{16}H_{18}O_4$  274.121 und für  $C_{16}H_{20}O_4$  276.136).

[428/68]