

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

103. Jahrg. Nr. 8

S. 2327—2710

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 179<sup>1)</sup>

## Über die Inhaltsstoffe von *Baccharis trinervis* Pers.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 16. März 1970)

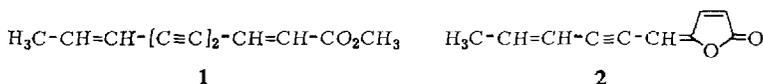
*Baccharis trinervis* Pers. enthält neben Matricariaester einige C<sub>17</sub>-Ester, die vielleicht biogenetisch sehr wichtig sind.

Polyacetylenic Compounds, 179<sup>1)</sup>

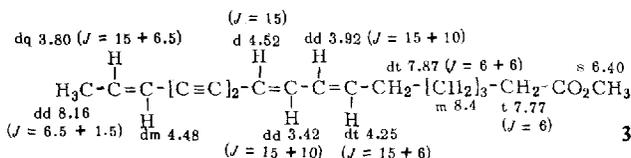
On the Constituents of *Baccharis Trinervis* Pers.

*Baccharis trinervis* Pers. contains beside matricariaester some C<sub>17</sub>-esters which perhaps are biogenetically very important.

Die in Amerika weitverbreitete, zum Tribus *Astereae* gehörende *Baccharis trinervis* Pers. ist bisher nicht auf Acetylenverbindungen untersucht worden. Die Wurzeln dieser Pflanze enthalten Matricariaester (1) und das entsprechende ebenfalls bereits bekannte Lacton 2:

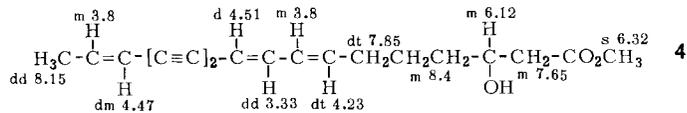


Auch die oberirdischen Teile enthalten kleine Mengen 1. Daneben isoliert man jedoch noch drei weitere Verbindungen mit einem En-dien-dien-Chromophor. Bei der am schwächsten polaren Substanz handelt es sich offensichtlich um einen Ester mit einer *trans-trans*-Diengruppierung und einer *trans*-Doppelbindung (IR: 1745, 995, 955/cm). Zusammen mit dem NMR- und Massenspektrum ergibt sich daraus für den Ester die Struktur 3:



<sup>1)</sup> 178. Mittel.: F. Bohlmann, W. Thefeld und Ch. Zdero, Chem. Ber. 103, 2245 (1970).

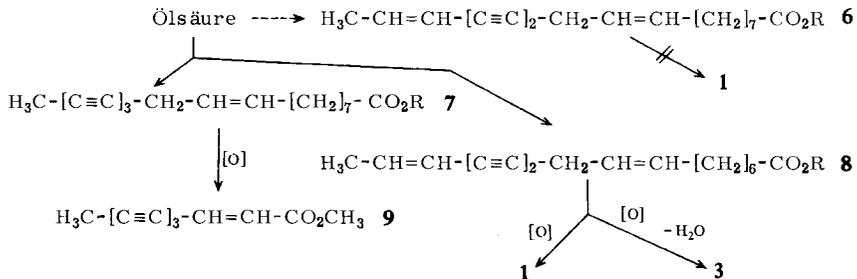
Bei der polarsten Verbindung handelt es sich um einen Hydroxyester (IR: 3580, 1760/cm). Das Massenspektrum ergibt die Summenformel  $C_{18}H_{22}O_3$ , so daß es sich um ein Hydroxyderivat von **3** handeln dürfte. Damit in Einklang stehen auch die Signale im NMR-Spektrum, die alle weitgehend denen von **3** entsprechen. Lediglich das Triplett bei  $\tau = 7.77$  ppm wird durch ein für  $\beta$ -Hydroxyester typisches Multipllett bei 7.65 ersetzt und außerdem beobachtet man ein Multipllett bei 6.12, das dem Proton an dem C-Atom, das die OH-Gruppe trägt, zugeordnet werden muß. Auch das Massenspektrum spricht für die Struktur eines  $\beta$ -Hydroxyesters, so daß dem Naturstoff die Struktur **4** zukommen muß:



In kleiner Menge isoliert man schließlich noch eine Verbindung, bei der es sich um einen Ester mit einer zusätzlichen Acetoxygruppe handelt. Durch Verseifung und anschließende Veresterung mit Diazomethan erhält man einen Hydroxyester, der etwas polarer als **4** ist. Das Massenspektrum läßt erkennen, daß die Substanz ein Isomeres von **4** ist. Die Stellung der OH-Gruppe ließ sich aus Substanzmangel nicht völlig klären. Das Massenspektrum läßt vermuten, daß es sich um ein 17-Hydroxy-Derivat von **3** handelt, da nur so die Abspaltung von  $\text{CH}_2\text{O}$  verständlich ist. Demnach käme dem dritten Ester die Struktur **5** zu:



Überblickt man die Inhaltsstoffe aus *Baccharis trinervis* Pers., so ist bemerkenswert, daß hier erstmals  $C_{17}$ -Polyinester isoliert werden konnten. Für die Biogenese des Dehydromatricariaesters (**9**) ist sichergestellt, daß er aus dem  $C_{18}$ -Ester **7** gebildet wird<sup>2)</sup>. **1** entsteht dagegen nicht aus **6**<sup>3)</sup>. Möglicherweise haben wir hier eine Differenzierung der Biogenesewege, was durch folgendes Schema zum Ausdruck gebracht werden kann:



Versuche mit markierten Verbindungen müssen zeigen, wie weit diese Überlegungen von Bedeutung sind.

<sup>2)</sup> F. Bohlmann, R. Jente und R. Reinicke, Chem. Ber. **102**, 3283 (1969).

<sup>3)</sup> F. Bohlmann und Mitarbeiter, unveröffentlicht.

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

## Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte) und die Massenspektren mit dem MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Die Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Baccharis trinervis Pers.*<sup>4)</sup>: 380 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. II, schwach sauer). Mit Äther/Petroläther (1 : 20) eluierte man 50 mg **1** und mit 10% Ätherzusatz 3 mg **2**.

900 g frisch zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man wie oben und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. II, schwach sauer). Mit Petroläther/5% Äther eluierte man 3 mg **1** und 36 mg **3**. **3** reinigte man durch DC (Äther/Petroläther 1 : 10). Mit 20% Ätherzusatz eluierte man 3 mg **5** (IR:  $-\text{OAc}$  1750, 1250;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1740/cm) und mit Äther 25 mg **4**.

**5** verseifte man in 1 ccm  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit 50 mg *KOH* in 0.5 ccm Wasser 5 Min. bei 60° und veresterte die erhaltenen sauren Anteile mit *Diazomethan*. Das Reaktionsprodukt reinigte man durch DC (Äther) und erhielt 1 mg eines nicht völlig einheitlichen Öles, das dünnstschichtchromatographisch etwas polarer war als **4**:  $\text{M}^+$  286.1563 (ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$  286.1569);  $-\text{CH}_2\text{O}$  256.

Die **4** enthaltende Fraktion reinigte man durch DC (Äther), wobei nur ca. 6 mg rein isoliert werden konnten.

*Heptadecatrien-(7t.9t.15t)-diin-(11.13)-säure-(1)-methylester (3)*: Farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  = 337, 316, 296, 267, 252  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon$  = 27500, 38800, 28300, 28000, 31700).

IR:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2210, 2140;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1745; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$  3030, 1638, 995; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$  955/cm.

MS:  $\text{M}^+$  270.1616 (80%) (ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$  270.1620);  $-\text{OCH}_3$  239 (3);  $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  197 (4);  $-\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$  196 (4);  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  183 (14);  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-[\text{C}\equiv\text{C}]_2-$   $[\text{CH}=\text{CH}]_2\text{CH}_2^\oplus$  155 (70);  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-[\text{C}\equiv\text{C}]_2-[\text{CH}=\text{CH}]_2^\oplus$  141 (95); 155  $-\text{C}_2\text{H}_2$  129 (70); 141  $-\text{C}_2\text{H}_2$  115 (100).

*3-Hydroxy-heptadecatrien-(7t.9t.15t)-diin-(11.13)-säure-(1)-methylester (4)*: Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 42–43°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  = 337, 316, 296, 267, 252  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon$  = 28300, 39200, 29700, 28800, 32700).

IR:  $-\text{OH}$  3580 (br);  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2210, 2140;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1760; *trans.trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$  1640, 995; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$  955/cm.

MS:  $\text{M}^+$  286.1573 (32%) (ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$  286.1569);  $-\text{H}_2\text{O}$  268 (2);  $-\text{HCO}_2\text{CH}_3$  226 (21);  $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  213 (23);  $-\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$  212 (24);  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-[\text{C}\equiv\text{C}]_2-$   $[\text{CH}=\text{CH}]_2-\text{CH}_2^\oplus$  155 (70);  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-[\text{C}\equiv\text{C}]_2-[\text{CH}=\text{CH}]_2^\oplus$  141 (95); 155  $-\text{C}_2\text{H}_2$  129 (78); 141  $-\text{C}_2\text{H}_2$  115 (100).

<sup>4)</sup> Angezogen aus Samen vom Botanical Garden, University of Berkeley.