

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

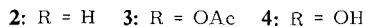
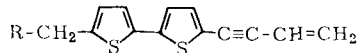
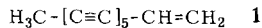
Polyacetylenverbindungen, 190¹⁾

Notiz über die Inhaltsstoffe aus *Bupthalmum salicifolium* L.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 12. November 1970)

Die zum Tribus *Inuleae* (*Compositae*) gehörende *Bupthalmum salicifolium* L. enthält in den oberirdischen Teilen nach einer ersten Untersuchung neben dem weitverbreiteten Pentainen **1** die davon abgeleiteten Bithienyl-Derivate **2**–**4**²⁾.



Daneben isolierte man eine kleine Menge einer nicht aufgeklärten Verbindung mit UV Maxima bei 365 und 346 m μ . Um die Struktur dieser Verbindung klären zu können, haben wir die Pflanze erneut angebaut und die oberirdischen Teile im zweiten Jahr geerntet und extrahiert. Die oberirdischen Teile der gleichen Pflanzen wurden im darauffolgenden Jahr nochmals geerntet und extrahiert, um mehr Material zur Verfügung zu haben. Überraschenderweise waren jedoch die Extrakte unterschiedlich in ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung. Beide Extrakte enthielten **1**–**4** sowie α -Farnesen und das Halbacetal **5**, das wir schon früher aus *Helenium*-Arten isoliert haben³⁾. Auch die gesuchte Substanz mit UV-Maxima bei 365 und 346 m μ war jeweils vorhanden. Im zweiten Extrakt war jedoch das Triin-trien **6** Hauptinhaltsstoff, das im zweiten Jahr überhaupt nicht vorhanden war. Dafür war die Menge an **2** und **4** stark reduziert.

Das NMR- und das Massenspektrum der schwer zu reinigenden Verbindung mit Maxima bei 365 und 346 m μ zeigte, daß es sich um einen Methyl-thioäther handeln muß, der sich von **6** ableitet. Da jedoch die Signale der olefinischen Protonen nicht klar interpretierbar sind, ist die Stellung der S-Methylgruppe nicht sicher aus den spektralen Daten zu entnehmen. Wir haben daher die Substanz hydriert und das Massenspektrum der perhydrierten Verbindung aufgenommen. Dieses ist nur vereinbar mit der Struktur **8**, so daß dem Naturstoff die Struktur **7** zukommen muß:

¹⁾ 189. Mitteil.: F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. **104**, 954 (1971), vorstehend.

²⁾ F. Bohlmann und E. Berger, Chem. Ber. **98**, 883 (1965).

³⁾ F. Bohlmann, J. Schulz und U. Bühmann, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 4703.

Fraktionen wurden durch DC weiter aufgetrennt. Die Petrolätherfraktion enthielt 1 g *a-Farnesen*, ca. 1 mg **1**, 70 mg **2** und 4 mg **7**. Mit 5% Ätherzusatz erhielt man 120 mg **3** und mit 50% Ätherzusatz 170 mg **4** und 10 mg **5**.

b) 25 kg frisch zerkleinerte *oberirdische Teile* von dreijährigen Pflanzen extrahierte man wie oben und erhielt nach Chromatographie und DC 2.5 g *a-Farnesen*, 3 mg **1**, 100 mg **6**, 50 mg **2**, 15 mg **7**, 60 mg **3**, 20 mg **4** und ca. 20 mg **5**.

7-Methylmercapto-tridecatetraen-(1.3.5.7)-diin-(9.11) (**7**): Gelbgefärbtes, nicht völlig rein erhaltenes Öl. — UV: λ_{\max} 365, 346 m μ . — IR: —C \equiv C— 2240; *trans.trans*-[CH=CH]₃—H 1630, 1010, 910/cm. — MS: M⁺ 214.082 (ber. für C₁₄H₁₄S 214.0816).

5 mg **7** in 10 ccm Äther/CH₃OH (1 : 1) hydrierte man mit Palladium/BaSO₄ (10proz.). Nach beendeter H₂-Aufnahme wurde der Katalysator abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Man erhielt ein farbloses Öl. — MS: M⁺ 230.207 (ber. für C₁₄H₃₀S 230.207).

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Wedelia forsteriana: 3 kg *oberirdische Teile* wurden frisch zerkleinert, mit Äther/Petroläther (1 : 2) extrahiert und der erhaltene Extrakt an Al₂O₃ chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man 0.5 g *a-Farnesen*, 0.7 mg **1**, 100 mg **2** und 5 mg **7**, mit 10% Ätherzusatz 80 mg **3** und mit Äther/Petroläther (1 : 1) 10 mg **4** und 8 mg **5**.

Der Extrakt aus 900 g frisch zerkleinerten *Wurzeln* ergab 1.5 mg **1**.

[394/70]