

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 193¹⁾

Notiz über die Inhaltsstoffe von *Carelia cistifolia* Less.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 16. November 1970)

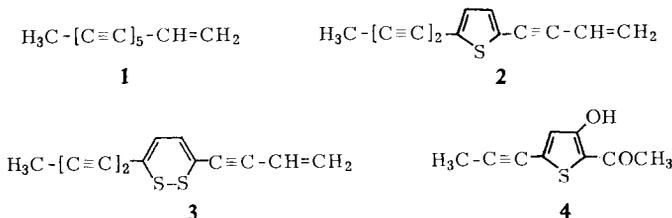
Im Tribus *Eupatorieae* ist das bei Compositen häufig zu findende Pentain-en **1** weit verbreitet, das wir aus Arten aller drei Subtribus isoliert haben. Bisher konnte **1** in Vertretern der folgenden Gattungen nachgewiesen werden:

Subtribus 1: *Piqueria*²⁾, *Adenostemma*

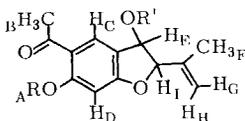
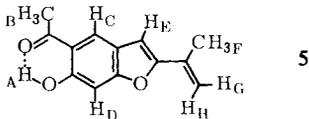
Subtribus 2: *Stevia*, *Eupatorium*, *Mikania*

Subtribus 3: *Adenostyles*, *Brickellia*³⁾, *Liatris*.

Außer **1** wurden bisher nur noch **2** und **3** aus *Mikania scandens* — dem Sommer-Efeu — und **4** aus *Liatris spicata* Willd.⁴⁾ als Acetylenverbindungen isoliert:



Auch die Wurzeln von *Carelia cistifolia* Less. (Subtribus 2) enthalten kleine Mengen an **1**. Daneben isoliert man jedoch mehrere schwer trennbare aromatische Verbindungen. Die am wenigsten polare erwies sich als das bekannte Benzofuran-Derivat Euparin (**5**)⁵⁾, während es sich bei den beiden anderen Substanzen um Angelicaester handelt [NMR: qq τ 4.02 (1)



6: R = H; R' = -COC(CH₃)=CHCH₃

7: R = CH₃; R' = -COC(CH₃)=CHCH₃

1) 192. Mittell.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 104, 961 (1971), vorstehend.

2) F. Bohlmann und C. Zdero, Tetrahedron Letters [London] 1968, 1533.

3) F. Bohlmann und C. Zdero, Tetrahedron Letters [London] 1969, 5109.

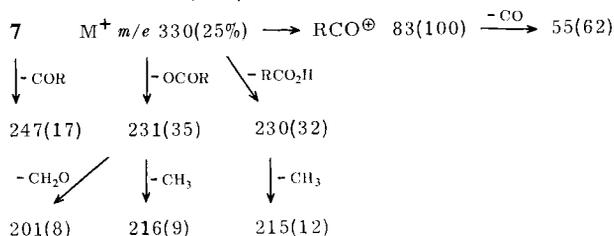
4) R. F. Curtis, Privatmittel.

5) B. Kamthory und A. Robertson, J. chem. Soc. [London] 1939, 933.

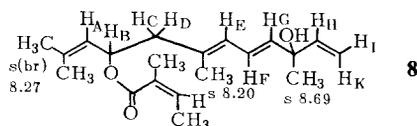
($J = 7 + 1.6$ Hz), dq 8.06 (3) ($J = 7 + 1.6$ Hz), dq 8.23 (3) ($J = 1.6 + 1.6$ Hz)]. Die spektralen Daten sind nur vereinbar mit den Strukturen **6** und **7**. Wir möchten den Estern die Namen Cistifolin (**6**) und Cistifolin-methyläther (**7**) geben.

NMR-Daten von **5–7** in CCl_4 (τ -Werte)

	5	6	7
H _A	s -2.26	s -2.80	s 6.11
H _B	s 7.42	s 7.37	s 7.58
H _C	s 2.29	s 2.19	s 2.23
H _D	s 3.17	s 3.52	s 3.60
H _E	s 3.61	d 3.80 ($J = 6.7$ Hz)	d 3.69 ($J = 6.7$ Hz)
H _F	s (br) 7.94	s (br) 8.19	s (br) 8.23
H _G	s (br) 4.90	m 4.95	m 4.99
H _H	s (br) 4.33	m 4.86	m 4.88
H _I	—	d 4.85 ($J = 6.7$ Hz)	d 4.92 ($J = 6.7$ Hz)

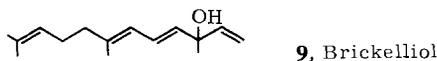
Zerfallsschema von **7**

Im Anschluß an **7** eluiert man bei der Chromatographie des Wurzelextraktes einen weiteren Angelicaester, dem nach NMR- und Massenspektrum nur die Struktur **8** zukommen kann:



H _A	m τ 4.40	H _F	dd 3.67 ($J = 15 + 10$ Hz)
H _B	m 4.92	H _G	d 4.44 ($J = 15$ Hz)
H _C	dd 7.59 ($J = 13 + 7.5$ Hz)	H _H	dd 4.11 ($J = 17 + 10$ Hz)
H _D	dd 7.82 ($J = 13 + 5.5$ Hz)	H _I	dd 5.05 ($J = 10 + 1.5$ Hz)
H _E	d 4.26 ($J = 10$ Hz)	H _K	dd 4.84 ($J = 17 + 1.5$ Hz)

Aus einer *Brickellia*-Art, die zum gleichen Tribus gehört, haben wir kürzlich das Isomere mit der Estergruppe in 8-Stellung sowie das 10.11-Epoxid isoliert³⁾. Wir möchten den Grundkörper **9** mit Brickelliol benennen, so daß die beiden aus *Brickellia* isolierten Ester als 8-Angeloyloxy-brickelliol sowie als 8-Angeloyloxy-10.11-epoxy-brickelliol und der neue Ester 9-Angeloyloxy-brickelliol zu bezeichnen wären:

**9**, Brickelliol

⁶⁾ T. Kasturi und T. Manithomas, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2573; T. Anthonser, Acta chem. scand. **23**, 3605 (1969).

Benzofurane vom Typ 5–7 sowie die isomeren Chromene kommen auch in der mit *Carelia* nahe verwandten Gattung *Ageratum* sowie in *Eupatorium*-Arten vor⁶⁾. Außerdem scheinen Sesquiterpene, insbesondere Lactone, in diesem Tribus verbreitet zu sein (*Piqueria*, *Adenostemma*, *Carelia*, *Stevia*, *Eupatorium*, *Mikania*, *Adenostyles* und *Brickellia*). Vereinzelt beobachtet man auch einfache Cumarine sowie Flavone.

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

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl₄ im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl₄ (τ-Werte, TMS als innerer Standard) im Varian HA 100 und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Carelia cistifolia Less.: 2.1 kg frisch zerkleinerte Wurzeln extrahiert man kalt mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an Al₂O₃ (Akt.-St. II, schwach sauer). Mit Petroläther eluierte man 7 mg 1⁴⁾ und mit Äther/Petroläther (1 : 3) ein Gemisch von 70 mg 5⁵⁾, 10 mg 6 und 70 mg 7. Anschließend eluierte man mit dem gleichen Gemisch 10 mg 8.

Cistifolin (6): Nicht völlig rein erhaltenes Öl. — UV: λ_{max} 262 mμ.

IR: —CO₂R 1725; OH, brückengebunden 3400–2800, 1650/cm.

MS: M⁺ 316.131 (ber. für C₁₈H₂₀O₅ 316.131); M—RCO₂H 216; 216—CH₃ 201.

Cistifolin-methyläther (7): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 96°.

UV: λ_{max} 296, 259, 213 mμ (ε = 7800, 12800, 33200).

IR: —CH=C—CO₂R 1725, 1655; PhCO— 1678, 1625, 1600, 1490/cm.

MS: M⁺ 330.147 (ber. für C₁₉H₂₂O₅ 330.147).

$$[\alpha]_{24}^{\lambda} = \frac{578}{+136^{\circ}} \quad \frac{546}{+157^{\circ}} \quad \frac{436 \text{ m}\mu}{+277^{\circ}} \quad (c = 2.565 \text{ in Äther})$$

$$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5 \quad (330.1) \quad \text{Ber. C } 69.07 \quad \text{H } 6.71 \quad \text{Gef. C } 69.00 \quad \text{H } 7.12$$

9-Angeloyloxy-brickelliol (8): Farbloses Öl, Sdp._{0.1} 140°. — UV: λ_{max} 234 mμ.

IR: —OH 3620; —CO₂R 1725; —CH=CH₂ 930/cm.

MS: M⁺ 318.2192 (1%) (ber. für C₂₀H₃₀O₃ 318.2195); M—RCO₂H 218 (57); (CH₃)₂C=CH—CH=OCOR 167 (79); (H₃C)₂C=CH—CHO⁺ 84 (64); RCO⁺ 83 (100); 83—CO 55 (100).[⊕]