

Ferdinand Bohlmann und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 208<sup>1)</sup>

## Acetylenverbindungen aus *Osmitopsis asteriscoides* (L.) Cass.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 2. März 1972)



Die südafrikanische Composite *Osmitopsis asteriscoides* (L.) Cass. enthält drei bisher noch nicht isolierte Acetylenverbindungen, deren Strukturen spektroskopisch ermittelt und durch Synthesen sichergestellt werden.

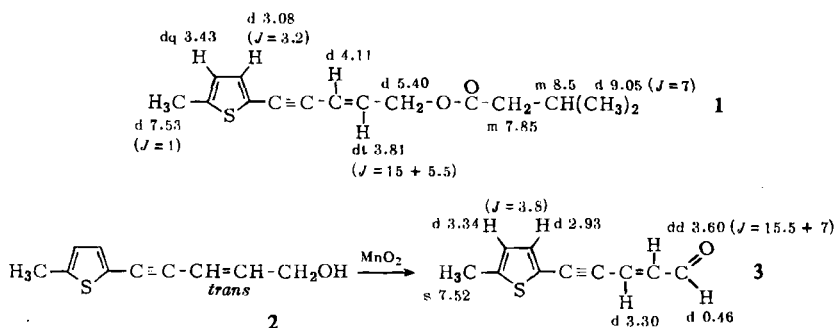
### Polyacetylenic Compounds, 208<sup>1)</sup>

#### Acetylenic Compounds from *Osmitopsis asteriscoides* (L.) Cass.

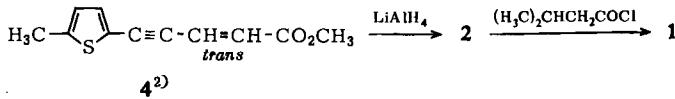
The south african Composite *Osmitopsis asteriscoides* (L.) Cass. contains three previously not isolated acetylenic compounds, the structure of which being elucidated by spectral methods and confirmed by synthesis.



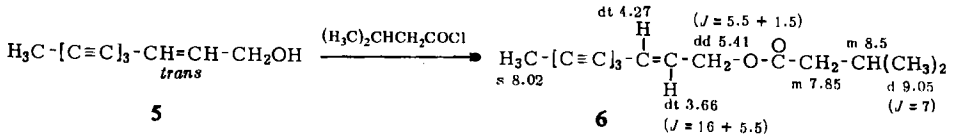
Vertreter der südafrikanischen Gattung *Osmitopsis* (Fam. *Compositae*, Tribus *Inuleae*) sind bisher nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Die Wurzeln von *O. asteriscoides* (L.) Cass. enthalten einen Ester mit einem breiten UV-Maximum bei 297 m $\mu$ . Das IR-Spektrum zeigt, daß eine Acetylenverbindung vorliegt. Nach Verseifung erhält man einen Alkohol, der mit Mangandioxid einen Aldehyd liefert, dessen NMR- und Massenspektrum nur mit der Struktur 3 vereinbar ist. Demnach handelt es sich bei dem Naturstoff um einen Ester von 2. Das NMR-Spektrum der nicht völlig rein erhaltenen Verbindung läßt vermuten, daß ein Isovaleriansäureester vorliegt. Diese Annahme läßt sich durch Synthese bestätigen. Der, ausgehend von 4, synthetisierte Ester 1 ist identisch mit dem Naturstoff:



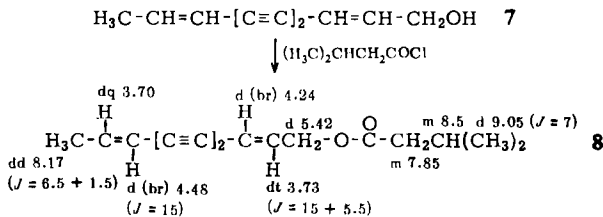
<sup>1)</sup> 207. Mittel.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 105, 1783 (1972).



Die oberirdischen Teile von *O. asteriscoides* (L.) Cass. enthalten ebenfalls Isovaleriansäureester, deren Strukturen aus den spektroskopischen Daten zu entnehmen sind. Bei der etwas weniger polaren Substanz handelt es sich nach dem UV-Spektrum um ein Triin-en, dessen NMR-Spektrum eindeutig für die Struktur **6** spricht. Durch Veresterung von Dehydromatricarianol (**5**) erhält man einen mit dem Naturstoff identischen Ester:



Bei der etwas polaren Verbindung handelt es sich um den entsprechenden Matricarianolester **8**, dessen Struktur analog durch Veresterung von *trans,trans*-Matricarianol (**7**) mit Isovalerylchlorid bestätigt wird:



Die Isolierung von **1**, **6** und **8** ist bemerkenswert, da bisher keine derartigen Acetylenverbindungen aus Vertretern der Tribus *Inuleae* isoliert wurden. Derartige Substanzen sind jedoch charakteristisch für die Tribus *Astereae* und *Anthemideae*. *cis,trans*-**8** kommt in *Carthamus tinctorius* L. vor<sup>3)</sup>, während Desmethyl-**3** aus den Wurzeln von *Anthemis saguramica* Sosn. isoliert wurde<sup>4)</sup>.

Biogenetisch entsteht **1** zweifellos durch eine formale  $\text{H}_2\text{S}$ -Anlagerung an **6**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. Oliver, Botanical Institute, University of Stellenbosch, für die Hilfe bei der Suche des Pflanzenmaterials.

### Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  im Beckman IR 9, die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  im Varian XL 100 (TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Für die Säulenchromatographie verwandte man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-St. II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie (DC)  $\text{SiO}_2\text{PF 254}$  (E. Merck), als Laufmittel dienten Äther/Petroläther (30–60°)-Gemische. Die C,H-Analysen wurden im C,H,N-Analyser der Firma Hewlett-Packard ausgeführt. Die Proben wurden vorher i. Vak. destilliert (Kugelrohr, Badtemp. 110°, 0.01 Torr).

<sup>2)</sup> F. Bohlmann, H. Bornowski und D. Kramer, Chem. Ber. **96**, 584 (1963).

<sup>3)</sup> F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. **103**, 2853 (1970).

<sup>4)</sup> F. Bohlmann, K. M. Kleine und C. Arndt, Chem. Ber. **99**, 1642 (1966).

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Osmitopsis asteriscoides (L.) Cass.:* 250 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man mit Äther und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an  $Al_2O_3$ . Mit Äther/Petroläther 1 : 20 eluierte man 1 mg **6** und 3 mg **1**, die durch DC (Äther/Petroläther 1 : 10) weiter gereinigt wurden.

50 g frisch zerkleinerte oberirdische Teile ergaben einen Ätherextrakt, der nach DC (Äther/Petroläther 1 : 10) 0.5 mg **6** und 1 mg **8** ergab.

[5-(5-Methyl-thienyl-(2))-penten-(2t)-in-(4)-yl]-isovalerat (**1**): Farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{max} = (312) 297 m\mu$  ( $\epsilon = 15800, 19500$ );

IR:  $-C \equiv C-$  2200;  $CO_2R$  1745; *trans*-CH=CH 955/cm.

2.5 mg **1** in 1 ccm  $CH_3OH$  erwärmte man mit 0.2 ccm 2n KOH 5 Min. auf  $50^\circ$ . Den erhaltenen Alkohol (**2**) rührte man in 5 ccm Äther 30 Min. mit 50 mg  $MnO_2$ . Nach DC (Äther/Petroläther 1 : 10) erhielt man 2 mg **3**, farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{max} = 340 m\mu$  ( $\epsilon = 24000$ ).

IR:  $-CHO$  2730, 1695;  $-C \equiv C-$  2195; *trans*-CH=CH 1610, 960/cm.

MS:  $M^+ m/e$  176 (100%);  $-CO$  148 (27),  $-CHO$  147 (43), 148  $-C_2H_2$  122 (85).

*Synthese von 1:* 50 mg **4**<sup>2)</sup> in 5 ccm Äther reduzierte man bei  $0^\circ$  mit der berechneten Menge ätherischer  $LiAlH_4$ -Lösung. Nach Zersetzen mit Ammoniumchloridlösung reinigte man den erhaltenen Alkohol (**2**) durch DC (Äther/Petroläther 1 : 1) (Ausb. 21%). 10 mg **2** in 1 ccm Benzol und 0.05 ccm Pyridin versetzte man mit 20 mg Isovalerychlorid in 0.5 ccm Benzol. Nach 14stdg. Stehenlassen bei  $20^\circ$  zersetzte man mit Wasser, nahm in Äther auf, wusch neutral und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (s. o.). Der erhaltene Ester (Ausb. 82%) war identisch mit dem Naturstoff (UV, IR, NMR und nach DC).

$C_{15}H_{18}O_2S$  (262.4) Ber. C 68.66 H 6.92 Gef. C 68.51 H 6.99

*trans*-Dehydromatricarianol-isovalerat (**6**): Farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{max} = 328, 306, 287, 271, 242, 231 m\mu$  ( $\epsilon = 11000, 16900, 13000, 7100, 106000, 79000$ ).

IR:  $-C \equiv C-$  2220,  $-O-CO-R$  1745, *trans*-CH=CH 955/cm.

MS:  $M^+ m/e$  228 (36),  $-(CH_3)_2CH$  185 (12),  $-O=C=CHR$  144 (17),  $-RCO$  143 (12),  $-RCO_2$  127 (39), 143  $-CO$  115 (22),  $RCO^+$  85 (60), 85  $-CO$  57 (100).

*Synthese von 6:* 50 mg Dehydromatricarianol (**5**) wurden wie oben verestert und der erhaltene Ester durch DC gereinigt (s. o.). Ausb. 75%. Der Ester ist identisch mit dem Naturstoff (UV, IR, NMR und nach DC).

$C_{15}H_{16}O_2$  (228.3) Ber. C 78.90 H 7.39 Gef. C 78.63 H 7.30

*trans.trans*-Matricarianol-isovalerat (**8**): Farbloses Öl.

UV:  $\lambda_{max} = 311, 291, 274 m\mu$  ( $\epsilon = 16500, 19400, 13800$ ).

IR:  $-C \equiv C-$  2210,  $-OCOR$  1745, *trans*-CH=CH 955/cm.

MS:  $M^+ m/e$  230 (26),  $-(CH_3)_2CH$  187 (14),  $-O=C=CHR$  146 (23),  $-RCO$  145 (21),  $-RCO_2$  129 (42), 145  $-CO$  117 (24), 117  $-H_2$  115 (27), 117  $-C_2H_2$  91 (43), 115  $-C_2H_2$  89 (24),  $RCO^+$  85 (100), 85  $-CO$  57 (100).

*Synthese von 8:* 20 mg *trans.trans*-Matricarianol (**7**) wurden wie oben verestert. Der erhaltene, durch DC gereinigte Ester war identisch mit dem Naturstoff (UV, IR, NMR und nach DC).

$C_{15}H_{18}O_2$  (230.3) Ber. C 78.22 H 7.88 Gef. C 78.03 H 7.97