Chem. Ber. **105**, 2421–2422 (1972)

Ferdinand Bohlmann und *Nagabhushan Rao*

Polyacetylenverbindungen, 209[1]

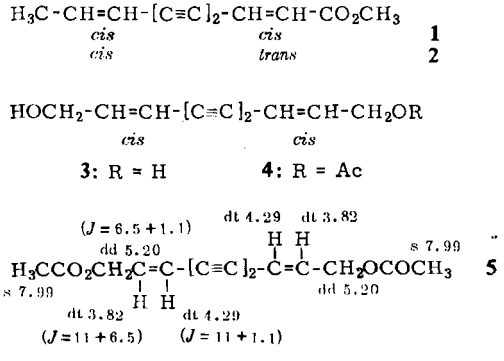
Notiz über die Inhaltsstoffe von *Diplopappus filifolius* DC.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 15. März 1972)

Vor einiger Zeit haben wir festgestellt, daß in *Diplopappus fructicosus* (Tribus *Astereae*, Fam. *Compositae*) Matricariaester (**1**) sowie seine Umwandlungsprodukte vorkommen[2]. Zur Klärung der Frage, ob diese Umwandlungsprodukte für die Gattung charakteristisch sind, haben wir einen weiteren Vertreter dieser südafrikanischen Gattung untersucht.

Die Wurzeln von *Diplopappus filifolius* DC. enthalten nur *cis.cis*- und *trans.cis*-Matricariaester (**1** und **2**), während die oberirdischen Teile neben **1** und **2** wie *D. fructicosus* als Derivat des *cis.cis*-Matricarianols das Diol **3** enthalten. Daneben isoliert man zwei neue Verbindungen, das entsprechende Hydroxyacetat **4** und das Diacetat **5**. Die Strukturen sind klar aus den spektroskopischen Daten zu entnehmen. Durch Verseifung von **4** bzw. **5** erhält man das kristallisierte Diol **3**, welches mit Acetanhydrid das Diacetat **5** liefert:



Damit wird gezeigt, daß Derivate von **3** mit *cis.cis*-Doppelbindungen, die sonst praktisch nicht vorkommen, in der Tat typisch sind für die Gattung *Diplopappus*, deren botanische Abgrenzung problematisch ist. Die Inhaltsstoffe unterscheiden sich deutlich von denen der Gattung *Felicia*, deren Vertreter normalerweise keine Acetylenverbindungen enthalten (*F. bergeriana* (Sprengl.) O. Hoffm., *F. amelloides* (L.) Voss., *F. ovata* (Thunb.) Compton, *F. äthiopica* (Burm.) Davy Bolus et Wolly Dod. und *F. filifolia* Burtt. Nur *F. tenella* Nees enthält **1**.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung dieser Arbeit, dem *National Botanical Garden Kirstenbosch* und seinen Mitarbeitern für die Unterstützung bei der Beschaffung des Pflanzenmaterials.

[1] 208. Mitteil.: *F. Bohlmann* und *C. Zdero*, Chem. Ber. **105**, 1919 (1972).
[2] *F. Bohlmann* und *C. Zdero*, Chem. Ber. **102**, 1679 (1969).

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Äther im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 im Beckman IR 9 und das NMR-Spektrum in CCl_4 im Varian A 60 (TMS als innerer Standard, τ-Werte) aufgenommen. Bereits bekannte Verbindungen identifizierte man durch Vergleich der UV- und IR-Spektren sowie dünnschichtchromatographisch.

Isolierung der Inhaltsstoffe von Diplopappus filifolius DC.: 100 g frisch zerkleinerte Wurzeln extrahierte man mit Äther und chromatographierte den erhaltenen Extrakt an Al_2O_3 (Akt.-St. II, schwach sauer). Mit Äther/Petroläther (1 : 10) eluierte man ein Gemisch von **1** und **2**, das dünnschichtchromatographisch (DC) getrennt wurde (Äther/Petroläther 1 : 10). Man erhielt 3 mg **2** und 50 mg **1**.

Der Ätherextrakt aus 50 g oberirdischen Teilen ergab nach Chromatographie (s. o.) mit Petroläther, dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden, 1 mg *Cosmen*, 1 mg **1**, 1 mg **2**, 50 mg **5**, 5 mg **4** und 20 mg **3**. **4** und **5** reinigte man durch DC (Äther/Petroläther 1 : 10 bzw. 1 : 1).

cis.cis-10-Hydroxy-matricarianolacetat (**4**): Farbloses Öl, UV: λ_{max} = 313, 294, 277, 262, 246, 236 mμ (ε = 17000, 19900, 14400, 8200, 23800, 30000). IR: —OH 3620; —C≡C— 2225; —OAc 1760, 1250/cm.

5 mg **4** in 2 ccm Methanol erwärmte man 5 Min. mit 1 ccm 2*n* KOH auf 50°. Nach DC erhielt man 3 mg **3**, identisch nach Schmp. und IR-Spektrum mit authent. Material.

cis.cis-10-Acetoxy-matricarianolacetat (**5**): Farbloses Öl, UV: λ_{max} = 313, 294, 277, 262, 246, 236 mμ (ε = 17100, 19800, 14600, 8200, 23900, 30200). IR: —C≡C— 2230; —OAc 1760, 1250/cm.

20 mg **3** erwärmte man 2 Stdn. mit 2 ccm *Acetanhydrid*. Nach Abdampfen des Acetanhydrids reinigte man durch DC (s. o.) und erhielt in 85proz. Ausb. **5**.

20 mg **5** in 3 ccm Methanol erwärmte man 5 Min. mit 1 ccm 2*n* KOH auf 50°. Das Verseifungsprodukt (**3**) kristallisierte man aus Äther/Petroläther, Schmp. 63.3° (Lit.[2]: 64°).

[91/72]