

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

Polyacetylenverbindungen, 212¹⁾

Über die Inhaltsstoffe der Gattung *Chrysocoma*

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität, 1 Berlin 12,
Straße des 17. Juni 135

(Eingegangen am 17. Juli 1972)

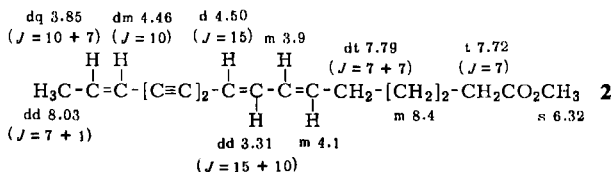
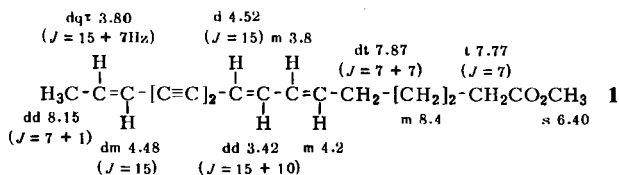
Die Untersuchung von drei Arten der südafrikanischen Gattung *Chrysocoma* ergibt vier neue Polyine (1–4) mit der ungewöhnlichen Kettenlänge von 16 C-Atomen.

Polyacetylenic Compounds, 212¹⁾

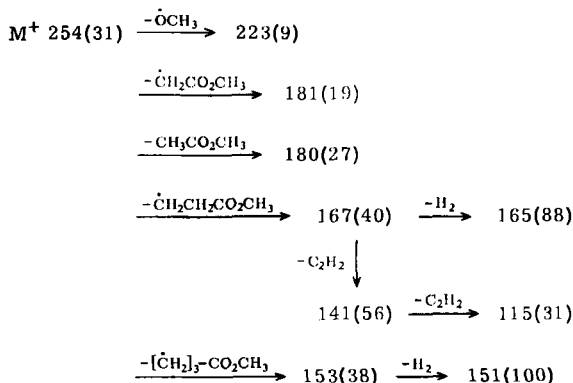
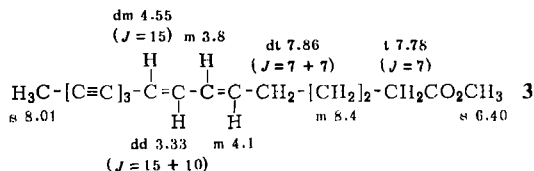
On the Constituents of the Genus *Chrysocoma*

Four new polyynes (1–4) with the unusual chain length of 16 C-atoms are isolated from three species of the South African genus *Chrysocoma*.

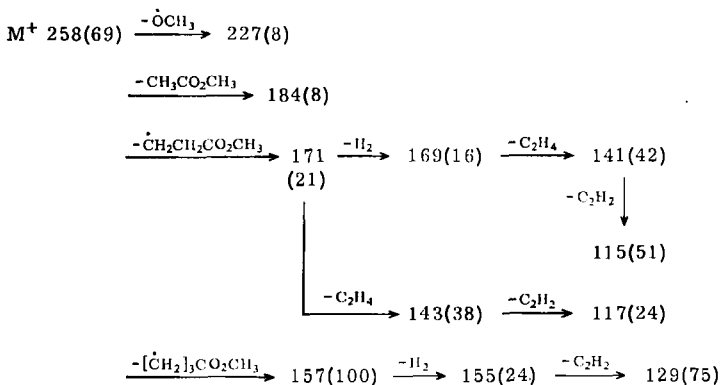
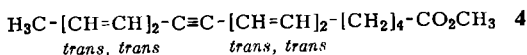
Die zur Tribus *Astereae* (Fam. *Compositae*) gehörende Gattung *Chrysocoma* ist bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. Wir haben daher drei südafrikanische Vertreter extrahiert und die Extrakte aufgetrennt. Während die Wurzeln keine besonderen Substanzen ergeben, isoliert man z.B. aus den oberirdischen Teilen von *Chrysocoma tenuifolia* Berg. drei Polyinester, deren Strukturen durch ihre spektroskopischen Daten geklärt werden konnten. In allen drei Fällen liegen C₁₆-Ester (1–3) vor:



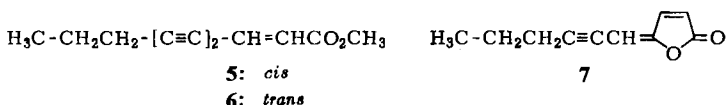
¹⁾ 211. Mitteil.: F. Bohlmann und R. Weber, Chem. Ber. 105, 3036 (1972).



Die oberirdischen Teile von *Chrysocoma peduncularis* DC enthalten in sehr kleiner Menge ebenfalls einen C₁₆-Ester, dem jedoch aufgrund des UV-Spektrums die Struktur 4 zukommt. Obwohl aus Substanzmangel die Lage des chromophoren Systems nicht durch ein NMR-Spektrum gesichert werden konnte, spricht das IR-Spektrum für die angegebene Konfiguration und das Massenspektrum eindeutig für die angegebene Struktur:



Die oberirdischen Teile von *Chrysocoma Coma-aurea* L. enthalten dagegen die in dieser Tribus sehr verbreiteten C₁₀-Verbindungen 5–7:



Das Auftreten von C_{16} -Ethern ist biogenetisch von Interesse, da bisher derartige Verbindungen nicht bekannt waren. Es erhebt sich hier die Frage, ob 1–4 durch β -Oxydation aus entsprechenden C_{18} -Polyinestern hervorgegangen sind oder ob hier möglicherweise die der Ölsäure entsprechende, ungesättigte Palmitinsäure als Vorstufe dient. Da jedoch aus *Chrysocoma Coma-aurea* die üblichen C_{10} -Verbindungen isoliert werden, die, wie Fütterungsversuche gezeigt haben²⁾, nicht aus der C_{16} -Säure gebildet werden, ist die erste Annahme wahrscheinlicher. Aus einer *Baccharis*-Art³⁾ haben wir einen 1 entsprechenden C_{17} -Ester isoliert, der höchstwahrscheinlich durch α -Oxydation ebenfalls aus einer entsprechenden C_{18} -Verbindung gebildet wird.

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

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl_4 mit dem Varian XL 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) und die Massenspektren im Varian MAT CH 7 (Direkteinlaß) gemessen. Für die Säulenchromatographie benutzte man Al_2O_3 (Akt.-Stufe II, schwach sauer) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2 PF 254. Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Chrysocoma tenuifolia Berg.: Die frisch zerkleinerten Wurzeln (30 g) bzw. oberirdischen Teile (400 g) extrahierte man mit Äther und trennte die erhaltenen Extrakte durch Chromatographie. Während der Wurzelextrakt keine besonderen Substanzen ergab, erhielt man aus den unpolaren Anteilen des Extraktes der oberirdischen Teile mit Petroläther (Sdp. 40–60°) ca. 5 mg Cosmen und mit 5% Ätherzusatz ein Gemisch von 1–3. Durch mehrfache DC (Äther/Petroläther 1 : 10) erhielt man in der Reihenfolge der Polarität 8 mg 1, 35 mg 2 und 6 mg 3.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Chrysocoma peduncularis DC und Chrysocoma Coma-aurea L.: Die frisch zerkleinerten Wurzeln (50 g bzw. 1.3 kg) und oberirdischen Teile (100 g bzw. 5.7 kg) extrahierte man mit Äther und trennte die erhaltenen Extrakte durch Chromatographie. Die Wurzelextrakte ergaben keine charakteristischen Verbindungen, während der Blattextrakt von *Chrysocoma peduncularis* DC ca. 1 mg 4 ergab (DC, Äther/Petroläther 1 : 10). Der Blattextrakt von *Chrysocoma Coma-aurea* lieferte nach DC der unpolaren Anteile (Äther/Petroläther 1 : 10) 20 mg 5, 5 mg 6 und 70 mg 7.

6t,8t,14t-Hexadecatrien-10,12-diinsäure-methylester (1): Farbloses Öl. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 337$, 316, 296, 267, 251 nm ($\epsilon = 27300$, 38500, 28000, 28200, 31500). — IR: $\text{C}=\text{C}$ 2210; CO_2R 1740, *trans,trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2$ — 995, *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ — 955 cm^{-1} . — MS: $\text{M}^+ 256.146$ (ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 256.146) (23); — OCH_3 225 (4); — $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ 183 (14); — $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ 182 (17); $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CH}[\text{C}\equiv\text{C}]_2\text{CH}_2^{\oplus}$ 155 (62); $\text{C}_{11}\text{H}_5^{\oplus}$ 141 (100); 155 — C_2H_2 129 (51); 141 — C_2H_2 115 (95); 129 — H 128 (62).

6t,8t,14c-Hexadecatrien-10,12-diinsäure-methylester (2): Farbloses Öl. — UV: $\lambda_{\max} = 337, 316, 296, 267, 252$ nm ($\epsilon = 27000, 38100, 28100, 28400, 31400$). — IR: C \equiv C 2210; CO₂R 1745; *trans,trans*-[CH=CH]₂— 995 cm⁻¹.

C₁₇H₂₀O₂ (256.3) Ber. C 79.65 H 7.87 Gef. C 79.29 H 8.15

6t,8t-Hexadecadien-10,12,14-triinsäure-methylester (3): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 77°. — UV: $\lambda_{\max} = 347, 324, 305, 288, 268, 258$ nm ($\epsilon = 33000, 40500, 27100, 15800, 107000, 59300$). — IR: C \equiv C 2230; CO₂R 1745; *trans,trans*-[CH=CH]₂— 990 cm⁻¹.

C₁₇H₁₈O₂ (254.3) Ber. C 80.32 H 7.14 Gef. C 80.09 H 7.31

6t,8t,12t,14t-Hexadecatetraen-10-insäure-methylester (4): Farbloses, nicht völlig rein erhaltenes Öl. — UV: $\lambda_{\max} = 337, 313, (297)$ nm. — IR: CO₂R 1745; *trans,trans*-[CH=CH]₂— 995 cm⁻¹. MS: M⁺ 258.160 (ber. für C₁₇H₂₂O₂ 258.162).

³⁾ F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. **103**, 2327 (1970).

[264/72]