

Weitere Inhaltsstoffe aus *Baccharis conferta* H.B.K.

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

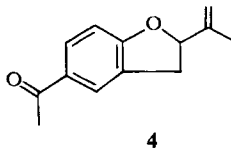
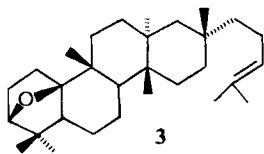
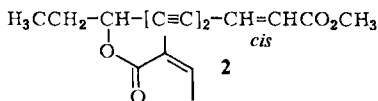
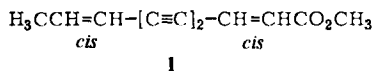
Eingegangen am 10. September 1975

Neben bekannten Polyinen und Baccharisoxid (3) enthalten die Wurzeln zwei neue Cumarane (5 und 6), deren Strukturen durch spektroskopische Methoden geklärt werden. Das gemeinsame Vorkommen mit dem *p*-Hydroxyacetophenonderivat 4 ist bemerkenswert.

Further Constituents from *Baccharis conferta* H.B.K.

Besides known polyynes and baccharis oxide (3) the roots contain two new coumarans (5 and 6), their structures being elucidated by spectroscopic methods, the cooccurrence with the *p*-hydroxyacetophenone derivative 4 is remarkable.

Die Wurzeln von *Baccharis conferta* H. B. K. (Fam. *Compositae*, Tribus *Astereae*) enthalten wie die bisher untersuchten Arten¹⁾ Matricariaester (1) und den Angelicaester 2 sowie Baccharisoxid (3), das bereits aus anderen Arten isoliert wurde²⁾.

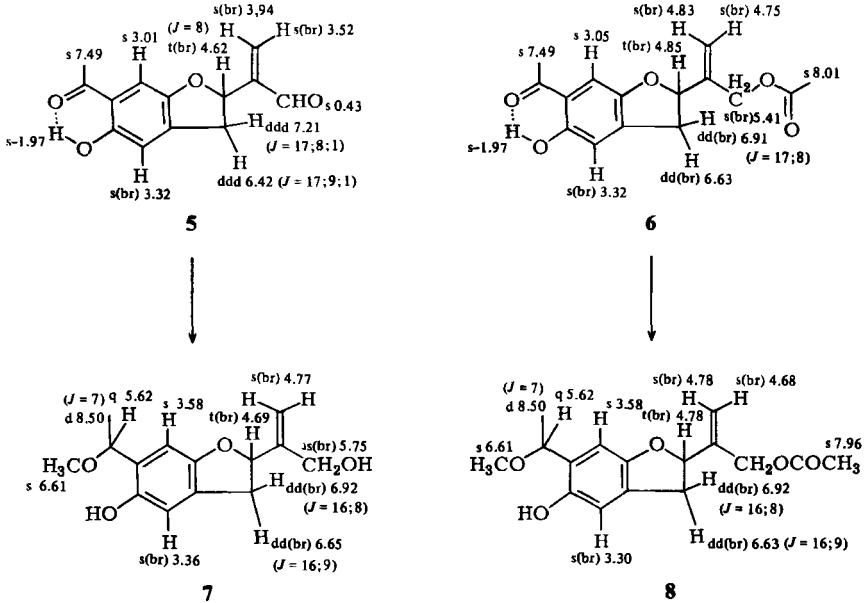


Daneben isoliert man jedoch schwer zu trennende aromatische Verbindungen. Neben 4 erhält man schließlich ein nicht trennbares Gemisch von zwei weiteren Cumaranen, bei denen es sich nach den ¹H-NMR-Spektren um einen Aldehyd und ein Acetat handelt. Das UV-Maximum bei 366 nm sowie die Lage der aromatischen Signale im ¹H-NMR-Spektrum sind nicht vereinbar mit dem Vorliegen eines Dihydroeuparin-Derivates, obwohl alle übrigen Signale dafür sprechen würden. Nach Boranat-Reduktion in Methanol läßt sich das erhaltene Gemisch trennen, neben einem Acetat erhält man einen entsprechenden Alkohol. Beide Verbindungen enthalten jedoch außerdem die Gruppierung

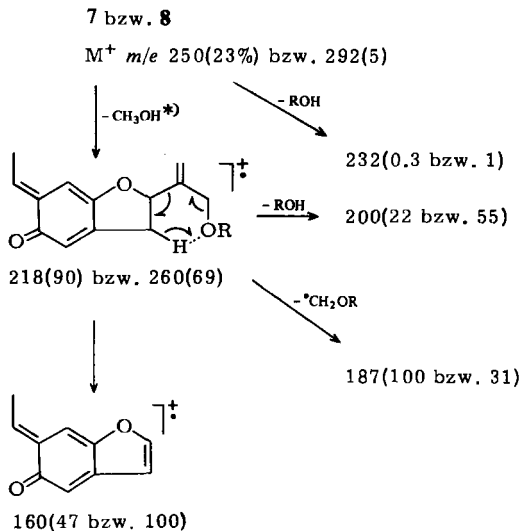
¹⁾ ^{1a)} F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 103, 2327 (1970). — ^{1b)} F. Bohlmann, T. Burkhardt und Ch. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.

²⁾ T. Anthonsen, T. Bruun, E. Hemmer, D. Hohne, A. Lamvik, E. Sunde und N. A. Sørensen, Acta Chem. Scand. 24, 2479 (1970); F. Mo, T. Anthonsen und T. Bruun, ebenda 26, 1287 (1972).

–CH(OCH₃)CH₃, so daß die ursprünglich vorhandenen Acetophenone nach Reduktion auch noch in Benzyläther verwandelt worden sind. Ein Vergleich des ursprünglichen UV-Spektrums mit dem von 2,5-Dihydroxyacetophenon läßt erkennen, daß bei den Naturstoffen die analoge Substitution vorliegt. Alle Daten sind somit mit den Konstitutionen 5 und 6 vereinbar.



Auch die Massenspektren von 7 und 8 sind gut vereinbar mit den Strukturen.



*) Durch H/D-Austausch überprüft.

Bemerkenswert ist das gleichzeitige Vorkommen von Cumaranen vom Typ 4 und 5 bzw. 6.

Die oberirdischen Teile enthalten Caryophyllen sowie ein komplexes Triterpengemisch, aus dem nach Acetylierung Oleanolsäureacetat und das Diacetat des Erythrodiols³⁾ isolierbar sind. Bereits früher ist das Diterpen Bacchofertin als Inhaltsstoff beschrieben⁴⁾.

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

Experimenteller Teil

UV: Beckman DK 1, in Äther; IR: Beckman IR 9, in CCl_4 ; NMR: Varian XL 100, TMS als innerer Standard, τ -Werte; MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, 70 eV, Direkteinlaß. Säulenchromatographie (SC): SiO_2 (Akt.-St. II); Dünnschichtchromatographie (DC): SiO_2 GF 254; Laufmittel: Äther/Petroläther (30–60°C) (= Ä/PÄ)-Gemische. Die frisch zerkleinerten Pflanzenteile⁵⁾ wurden bei Raumtemp. mit Äther extrahiert und der Eindampfrückstand zunächst grob durch SC getrennt: Die nach den UV-Spektren analogen Fraktionen wurden vereinigt und durch DC weiter getrennt. Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren sowie durch DC-Vergleich. Die isolierten Substanzen sind in der Reihenfolge ihrer Polarität angegeben.

Baccharis conferta H. B. K.: 700 g Wurzeln ergaben 250 mg 3, 6 mg 1, 4 mg 2, 10 mg 4, 35 mg 5 und 6 (Verh. $\approx 3:2$) (Ä/PÄ 1:3, zweimaliges Laufenlassen).

500 g oberirdische Teile lieferten 30 mg Caryophyllen und nach Acetylierung der SC-Ätherfraktion 100 mg Oleanolsäureacetat und 50 mg Erythrodioldiacetat.

6-Acetyl-2-(1-formylvinyl)-5-hydroxycumaran und 2-[1-(Acetoxymethyl)vinyl]-6-acetyl-5-hydroxycumaran (5 und 6): Nicht trennbares öliges Gemisch, UV: $\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$. IR: OH 3400–2600; CHO 2720, 1700; OAc 1745, 1240; CO 1650, $\text{C}=\text{CH}_2$ 1615, 875 cm^{-1} .

35 mg 5 und 6 in 3 ml Methanol versetzte man mit 50 mg NaBH_4 . Nach 5 min fügte man 2 ml 2 N H_2SO_4 hinzu und nahm in Äther auf. Das erhaltene Gemisch trennte man durch DC (Ä/PÄ 1:1) und erhielt 12 mg 7 und 18 mg 8.

5-Hydroxy-2-[1-(hydroxymethyl)vinyl]-6-(1-methoxyäthyl)cumaran (7): Farbloses Öl, IR: OH 3400; Aromat 1600 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 250.120 (23%) (ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 250.1205).

2-[1-(Acetoxymethyl)vinyl]-5-hydroxy-6-(1-methoxyäthyl)cumaran (8): Farbloses Öl, IR: OH 3400; OAc 1750, 1235; $\text{C}=\text{CH}_2$ 1610, 875 cm^{-1} . MS: M^+ m/e 292.130 (5%) (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5$ 292.131).

³⁾ I. Kitagawa, K. Kitazawa und I. Yosioka, Tetrahedr. Lett 1968, 2643.

⁴⁾ C. Guerrero und A. Romo de Vivar, Rev. Latinoamer. Quim. 4, 178 (1973).

⁵⁾ Herrn F. Ramos, Herbarium Botanical Institute University of Mexico City, danken wir für die Bestimmung der Pflanzen, die im Mai 1975 in Mexiko gesammelt wurden.