

NEUE LYRATOESTER AUS *CHRYSANTHEMUM CORONARIUM*\*

FERDINAND BOHLMANN und ULRICH FRITZ

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany

(Eingegangen am 30. März 1979)

**Key Word Index**—*Chrysanthemum coronarium*; Compositae; new lyratol esters; monoterpenes; new sulphur-containing acetylene.

Die eigentliche Gattung *Chrysanthemum* im engeren Sinne ist chemisch gekennzeichnet durch Thioenoether vom Typ **5-8** [1]. Eine erneute Untersuchung der oberirdischen Teile von *Chr. coronarium* L. ergibt ebenfalls **5, 7** und **8** sowie **1, 3** und **4**. Ausserdem isoliert man das bisher noch nicht bekannte *trans,trans*-Isomere **9**. Die Konfiguration folgt eindeutig aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten. Ferner isoliert man neben  $\alpha$ -Farnesen und Lyratol (**10**) [3] die entsprechenden Ester **11-14**, die offenbar bisher noch nicht beobachtet wurden. Die Strukturen folgen eindeutig aus den spektroskopischen Daten, obwohl die Ester **12-14** nur als Gemisch vorlagen. Durch GC-MS lässt sich jedoch eindeutig zeigen, dass diese Ester vorhanden sind. Auch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches zeigt klar das Vorliegen dieser Ester. Die alkalische Verseifung aller Ester liefert Lyratol (**10**), dessen Konfiguration auch durch die Oxydation zu **15** gesichert wird.

Die Wurzeln ergaben **1, 2** und **6-8**, während die früher ebenfalls isolierten Phenylacetylene [2] nicht isoliert werden konnten.

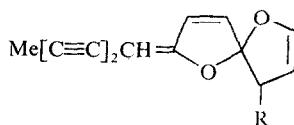
\* 230. Mitt in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 229. Mitt. Bohlmann, F., Knoll, K. H., King, R. M. und Robinson, H. (1979) *Phytochemistry* **18**, (im Druck).

## EXPERIMENTELLES

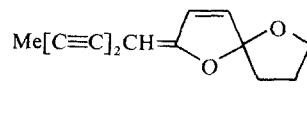
IR: Beckman IR 9,  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711 und 44, 70 eV, Direkteinlass (CI-Messungen mit  $\text{NH}_3$  als Stossgas). Die aus Samen vom Botanischen Garten Madrid angezogenen Pflanzen (Herbar Nr. 78/976) wurden zerkleinert und frisch mit Ether-Petrol, 1:2 extrahiert. Die Extrakte trennte man zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel GF 254). 60 g Wurzeln ergaben 5 mg **1**, 6 mg **2**, 1 mg **6**, 1 mg **7** und 1 mg **8**, während 400 g oberirdische Teile 34 mg  $\alpha$ -Farnesen, 10 mg **10**, 4 mg **11**, 17 mg **12-14** (ca 1:5:1) (Ether-Petrol 1:20), 30 mg **1**, 7 mg **3**, 36 mg **4**, 15 mg **5**, 53 mg **7**, 48 mg **8** und 6 mg **9** (Ether-Petrol, 1:20) lieferten.

*trans,trans-Thioenoether* (**9**). Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 2180 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); 3040, 1640 ( $\text{HC}\equiv\text{CH}-\text{SR}$ ). MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  234 (100%), ( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ );  $-\text{Me}$  219 (37);  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  91 (72). UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  nm: 333.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.30 (SMe):  $d$  6.69 (1-H,  $J = 15$ ),  $dd$  5.55 (2-H,  $J = 15, 2.5$ ),  $d$  4.71 (5-H,  $J = 2.5$ );  $d$  6.25 (7-H,  $J = 5.5$ ),  $d$ (br) 6.09 (8-H,  $J = 5.5$ );  $m$  2.25 und  $m$  2.05 (10-, 11-H);  $m$  4.24 (12-H);  $m$  3.99 (12'-H).

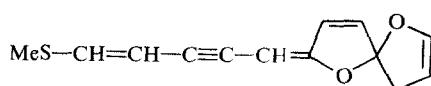
*Lyratolacetat* (**11**). Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 1740 (OAc); 915 ( $\text{HC}\equiv\text{CH}_2$ ); 895 ( $\text{C}\equiv\text{CH}_2$ ). MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  194 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ );  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$  135 (100);  $\text{MeCO}^+$  43 (70).



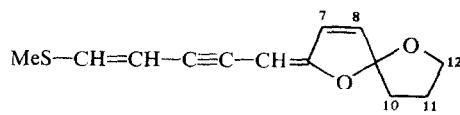
1 R = H    cis  
2 R = H    trans  
3 R = OAc cis



4                cis

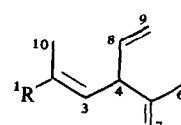


5                cis  
6                cis



7                cis  
8                cis  
9                trans

cis  
trans  
trans



- 10 R =  $\text{CH}_2\text{OH}$   
11 R =  $\text{CH}_2\text{OAc}$   
12 R =  $\text{CH}_2\text{OCOCHMe}_2$   
13 R =  $\text{CH}_2\text{OCOCH}(\text{Me})\text{Et}$   
14 R =  $\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Me})=\text{CHMe}$   
15 R = CHO

Tabelle 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **10**, **11** und **15** (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard)

	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>15</b>
1-H	s(br) 4.05	s(br) 4.50	s(br) 9.47
3-H	d(br) 5.44	d(br) 5.46	d(br) 6.46
4-H	t(br) 3.61	t(br) 3.59	t(br) 3.88
6-H	s(br) 1.70	s(br) 1.67	s(br) 1.76
7-H	s(br) 4.78	s(br) 4.77	$\begin{cases} s(br) 4.89 \\ s(br) 4.84 \end{cases}$
8-H	ddd 5.81	ddd 5.79	ddd 5.87
9c-H	d(br) 5.04	d(br) 5.06	d(br) 5.16
9t-H	d(br) 5.05	d(br) 5.05	d(br) 5.10
10-H	s(br) 1.72	s(br) 1.69	s(br) 1.80
OCOR	—	s 2.08	—

$J$  (Hz): 3.4 = 10; 4.8 = 7; 8.9c = 10; 8.9t = 17. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **12–14** sind bis auf die Estersignale praktisch identisch mit denen von **11**; Estersignale: OCOCHMe<sub>2</sub>, qq 2.57, d 1.17 d 1.14; OCOCH(Me)Et tq 2.41, d 1.15, t 0.91; OCOC(Me)=CHMe dq 1.98, dq 1.91.

$$[\alpha]_{240}^{\lambda} = \frac{589}{+4.7} \quad \frac{578}{+6.3} \quad \frac{546}{+7.0} \quad \frac{436 \text{ nm}}{+11.3} \quad (c = 0.3).$$

*Lyratol-isobutyrat bzw. -2-methylbutyrat bzw. -angelicat (**12–14**).* Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 1740 ( $\text{CO}_2\text{R}$ ); 915 ( $\text{HC}=\text{CH}_2$ ); 895 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ). GC-MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  236 ( $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ); 234 ( $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ) und 222 ( $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ );  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$  135 (100);  $\text{RCO}^+$  85, 83, 71. 15 mg **11–14** in 1 ml MeOH erwärme man 10 min mit 100 mg KOH in 0.5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  auf 60°. Nach DC (Ether-Petrol, 1:3) erhielt man 6 mg **10**. 6 mg **10** in 2 ml Ether rührte man 1 hr mit 60 mg  $\text{MnO}_2$ . Nach DC (Ether-Petrol, 1:10) erhielt man 3 mg **15**, farbloses Öl,  $^1\text{H-NMR}$  s. Tabelle 1.

*Danksagung*—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## LITERATUR

- Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
- Bohlmann, F., Arndt, C., Bornowski, H., Kleine, K. M. und Herbst, P. (1964) *Chem. Ber.* **97**, 1179.
- Devgan, O. N., Bokadia, M. M., Bose, A. K., Trivedi, G. K. und Chakravarti, K. K. (1969) *Tetrahedron* **25**, 3217.

## NEUE LABDAN-DERIVATE AUS *CHRYSOTHAMNUS NAUSEUSUS*\*

FERDINAND BOHLMANN†, LAKSHMI DUTTAT†, HAROLD ROBINSON‡ und ROBERT M. KING‡

† Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, W. Germany;  
‡ Smithsonian Institution, Washington, D.C., U.S.A.

(Eingegangen am 6 April 1979)

**Key Word Index**—*Chrysothamnus nauseusus*; Compositae; new labdane derivatives; new sesquiterpenes; new flavonone.

**Abstract**—The South American *Chrysothamnus* species afforded in addition to known compounds six new labdane-type acids, a bisabolene and a germacrene derivative as well as a new flavanone. The structures were elucidated by spectroscopic methods.

Während die Wurzeln von *Chr. nauseusus* (Pall.) Britt. nur Lachnophyllumester (**1**) ergeben, isoliert man aus den oberirdischen Teilen neben den Acetylenverbindungen **2** und **3**, *p*-Methoxyimtsäureester **4**, den Flavanonen **5** und **6** ein weiteres, dem die Struktur **7** zukommt. Die Stellung der Methoxygruppen folgt aus den Shifts nach Acetylierung der freien OH-Gruppen und denen nach Zusatz von Eu(fod)<sub>3</sub> (s. Tabelle 2). Weiterhin isoliert man zwei Sesquiterpene, von denen eines ein Kohlenwasserstoff ist, dem die Konstitution **9** zukommen dürfte. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (s. Tabelle 1)

zeigen klar, daß ein konjugiertes Dien vorliegt, das eine Methyl- und eine Isopropylgruppe als Substituenten trägt. Weiterhin zeigt das verbreiterte Singulett bei 4.75, daß eine Exomethylengruppe vorhanden ist. Die unterschiedliche Signallage der Protonen an C-5 und C-6 ist charakteristisch für derartige Germacren-Derivate. **9** ist ein Isomeres von Germacren C, das wir  $\beta$ -Germacren C nennen möchten. Das zweite Sesquiterpen ist ein Hydroxyketon, dem offensichtlich die Struktur **8** zukommt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten, die weitgehend denen des Bisabolons entsprechen, zeigen, daß das Keton eine allylische OH-Gruppe besitzt (s. Tabelle 1).

Die polaren Anteile enthalten ein komplexes Gemisch von Diterpensäuren, das auch nach Veresterung mit Diazomethan nur unvollständig trennbar ist. Man

\* 233. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 232. Mitt. Bohlmann, F. und Jakupovic, J. (1979) *Phytochemistry* **18**, (im Druck).