

NEUE LYRATOLESTER 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 Thioenolether 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 Gemischs 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.

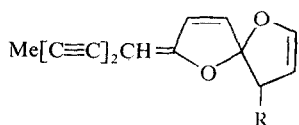
\* 230. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate"; 229. Mitt. Bohlmann, F., Knoll, K. H., King, R. M. und Robinson, H. (1979) *Phytochemistry* 18, (im Druck).

## EXPERIMENTELLES

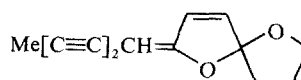
IR: Beckman IR 9,  $\text{CCl}_4$ ;  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker WH 270; MS: Varian MAT 711 und 44, 70 eV, Direkteinlass (CI-Messungen mit  $\text{NH}_3$  als Stossgas). Die aus Samen vom Botanischen Garten Madrid angezogenen Pflanzen (Herbar Nr. 78/976) wurden zerkleinert und frisch mit Ether-Petrol, 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*-Thioenolether (9). Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 2180 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); 3040, 1640 ( $\text{HC}=\text{CH}-\text{SR}$ ). MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  234 (100%) ( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ );  $-\text{Me}$  219 (37);  $\text{C}-\text{H}_7^+$  91 (72). UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$  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).

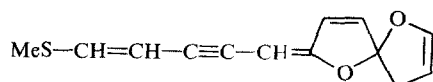
Lyratolacetat (11). Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 1740 (OAc); 915 ( $\text{HC}=\text{CH}_2$ ); 895 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ). MS:  $\text{M}^+$   $m/e$  194 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ );  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$  135 (100);  $\text{MeCO}^+$  43 (70).



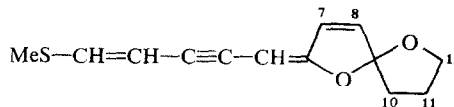
- 1 R = H    *cis*  
2 R = H    *trans*  
3 R = OAc    *cis*



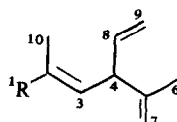
4    *cis*



- 5    *cis*    *cis*  
6    *cis*    *trans*



- 7    *cis*    *cis*  
8    *cis*    *trans*  
9    *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 =  $\text{CH}_2\text{OCOCH(Me)Et}$   
14 R =  $\text{CH}_2\text{OCOC(Me)=CHMe}$   
15 R =  $\text{CHO}$

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	<i>s(br)</i> 4.05	<i>s(br)</i> 4.50	<i>s(br)</i> 9.47
3-H	<i>d(br)</i> 5.44	<i>d(br)</i> 5.46	<i>d(br)</i> 6.46
4-H	<i>t(br)</i> 3.61	<i>t(br)</i> 3.59	<i>t(br)</i> 3.88
6-H	<i>s(br)</i> 1.70	<i>s(br)</i> 1.67	<i>s(br)</i> 1.76
7-H	<i>s(br)</i> 4.78	<i>s(br)</i> 4.77	<i>s(br)</i> 4.89 <i>s(br)</i> 4.84
8-H	<i>ddd</i> 5.81	<i>ddd</i> 5.79	<i>ddd</i> 5.87
9c-H	<i>d(br)</i> 5.04	<i>d(br)</i> 5.06	<i>d(br)</i> 5.16
9t-H	<i>d(br)</i> 5.05	<i>d(br)</i> 5.05	<i>d(br)</i> 5.10
10-H	<i>s(br)</i> 1.72	<i>s(br)</i> 1.69	<i>s(br)</i> 1.80
OCOR	—	<i>s</i> 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:  $\text{OCOCHMe}$ , *qq* 2.57, *d* 1.17 *d* 1.14;  $\text{OCOCH(Me)Et}$  *tq* 2.41, *d* 1.15, *t* 0.91;  $\text{OCOC(Me)=CHMe}$  *dq* 1.98, *dq* 1.91.

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

*Lyratol-isobutyrat* bzw. *-2-methylbutyrat* bzw. *-angelicat* (**12–14**). Farbloses Öl, IR  $\text{cm}^{-1}$ : 1740 ( $\text{CO}_2\text{R}$ ); 915 ( $\text{HC=CH}_2$ ); 895 ( $\text{C=CH}_2$ ). 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 erwärmte 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

1. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
2. Bohlmann, F., Arndt, C., Bornowski, H., Kleine, K. M. und Herbst, P. (1964) *Chem. Ber.* **97**, 1179.
3. 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 DUTTA†, HAROLD ROBINSON‡ und ROBERT M. KING‡

† Instiut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Staße 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**—*Chrysanthamnus nauseus*; Compositae; new labdane derivatives; new sesquiterpenes; new flavonone.

**Abstract**—The South American *Chrysanthamnus* 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. nauseus* (Pall.) Britt. nur Lachnophyllumester (**1**) ergeben, isoliert man aus den oberirdischen Teilen neben den Acetylenverbindungen **2** und **3**, *p*-Methoxyzimtsäureester **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  $\text{Eu(fod)}_3$  (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).