

NEUE ACETYLENVERBINDUNGEN AUS *CHRYSOTHAMNUS PARRYI**

FERDINAND BOHLMANN†, CHRISTA ZDERO†, 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, DC 20560, U.S.A.

(Eingegangen am 16 Februar 1979)

Key Word Index—*Chrysanthemum parryi*; Astereae; Compositae; new acetylenes; matricaria ester derivatives.

Abstract—The investigation of *Chrysanthemum parryi* afforded, in addition to known compounds, several new matricaria ester derivatives. The structures were elucidated by spectroscopic methods and some chemical transformations. Furthermore, a naphthol derivative was isolated. Chemotaxonomic aspects are discussed briefly.

EINLEITUNG

Die nordamerikanische Gattung *Chrysanthemum* (Tribus Astereae, Fam. Compositae) umfaßt 14 Arten, von denen jedoch chemisch nur *Chr. viscidiflorus* untersucht worden ist. Diese Art enthält Flavone [1]. Verwandtschaftliche Beziehungen lassen sich daraus kaum ableiten. Wir haben daher eine weitere Art, *Chr. parryi*, näher untersucht. Es zeigt sich, daß dieser Vertreter, wie viele andere der Tribus Astereae, vor allem C_{10} -Acetylenverbindungen enthält, von denen sieben bisher noch nicht bekannt waren. In allen Fällen handelt es sich jedoch um Derivate des Matricariaesters, der in der Tribus häufiger vorkommt.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Die oberirdischen Teile von *Chr. parryi*, die in Arizona gesammelt wurden, ergaben neben Germacren D (15), Bicyclogermacren (16) und 3β -Hydroxygermacren-5(6), 4(15), 10(14)-trien (17) [2] mehrere Endienenester, die

*253. Mitt. in der Serie "Polyacetylenverbindungen"; 252. Mitt. Bohlmann, F. und Fritz, U. (1979) *Phytochemistry* 18, 1221.

sehr schwer trennbar sind. Hauptinhaltsstoff ist das Acetat 5, dessen Struktur klar aus den spektroskopischen Daten folgt. Das UV-Spektrum entspricht dem des Matricariaesters [3], während das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennen läßt (s. Tabelle 1), daß beide Doppelbindungen *cis*-konfiguriert sind. Allerdings fallen die Signale für 2- und 3-H zusammen, und nur in Deuteriobenzol beobachtet man zwei Doublets, deren Kopplungskonstanten die *cis*-Konfiguration klar erkennen lassen. Das Zusammentreffen der Signale für 2- und 3-H in CDCl_3 ist jedoch charakteristisch für *cis, cis*-Matricariaester [3]. Die Stellung des Acetat-Restes erkennt man an dem Doppel-dublett bei $\delta = 4.84$ ($J = 6.5, 1.5$). Neben 5 isoliert man das Angelicat 1, das bereits aus *Solidago altissima* isoliert wurde [4], sowie das Isobutyryat 4, dessen Konstitution wiederum klar aus den NMR-Daten zu entnehmen ist (s. Tabelle 1). Nicht trennbar sind zwei weitere Ester, bei denen es sich offensichtlich um das entsprechende 2-Methylbutyryat 2 und das Isovalerat 3 handelt.

Die polaren Fraktionen enthalten schließlich noch die Alkohole 6 und 7 und das Epoxid 12. Die Strukturen und Konfigurationen der Alkohole folgen wiederum klar aus den NMR-Daten (s. Tabelle 1) sowie aus dem Ergebnis der sauren Umesterung von 5, die zu dem Alkohol 6

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 1-7 und 12 (270 MHz, CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | C_6D_6 | 6 | 7 | 12 |
|------------------------|--|--|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 2-H 3-H | $s\ 6.25$ | $s\ 6.25$ | $s\ 6.25$ | $s\ 6.25$ | $s\ 6.25$ | $d\ 5.79$ $d(br)\ 5.55$ | $s\ 6.25$ | $d\ 6.35$ $d(br)\ 6.83$ | $d\ 6.30$ $dd\ 6.17$ |
| 8-H 9-H | $dt(br)\ 5.79$ $dt\ 6.20$ | $dt(br)\ 5.79$ $dt\ 6.21$ | $dt(br)\ 5.79$ $dt\ 6.21$ | $dt(br)\ 5.79$ $dt\ 6.21$ | $dt(br)\ 5.79$ $dt\ 6.20$ | $ddt\ 5.27$ $dt\ 5.72$ | $dt(br)\ 5.71$ $dt\ 6.31$ | $dt(br)\ 5.70$ $dt\ 6.30$ | $d(br)\ 3.68$ $ddd\ 3.40$ |
| 10-H | $dd\ 4.93$ | $dd\ 4.85$ | $dd\ 4.85$ | $dd\ 4.85$ | $dd\ 4.84$ | $dd\ 4.64$ | $d(br)\ 4.45$ | $d(br)\ 4.46$ | $dd\ 4.45$ $dd\ 4.18$ |
| OCOR | $qq\ 6.10$ $dq\ 1.99$ $dq\ 1.90$ | $tq\ 2.41$ $ddq\ 1.69$ $ddq\ 1.50$ $t\ 0.92$ $d\ 1.17$ | $d\ 2.23$ $m\ 2.1$ $d\ 0.97$ | $qq\ 2.58$ $d\ 1.19$ | $s\ 2.09$ | $s\ 1.63$ | — | — | — |
| CO_2Me | $s\ 3.78$ | $s\ 3.78$ | $s\ 3.78$ | $s\ 3.78$ | $s\ 3.78$ | $s\ 3.32$ | | | $s\ 3.79$ |

$J(\text{Hz})$: 2,3 = 11 (in C_6D_6); 3,8 = 1; 8,9 = 11; 8,10 = 1.5; 9,10 = 6.5; OAng: 3',4' = 7; 3',5' = 4',5' = 1.5; Mebu: 2',3'_1 = 2',3'_2 = 2',5' = 3',4' = 7; 3'_1,3'_2 = 14; i-Val: 2',3' = 3',4' = 7; iBu: 2',3' = 2',4' = 7; bei 12: 8,9 = 3.7; 9,10 = 4; 9,10' = 6.5; 10,10' = 12.

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **18** und **19** (270 MHz, CDCl_3)

| | 18 | 19 | + Eu(fod) ₃ | β -Naphthol | β -Naphthylacetat |
|-----|------------|------------|------------------------|-------------------|-------------------------|
| 1-H | d 7.28 | d 7.68 | s(br) 8.44 | d 7.14 | d 7.56 |
| 3-H | dd 7.09 | dd 7.25 | dd 8.15 | dd 7.10 | dd 7.13 |
| 4-H | d 7.74 | d 7.87 | d 7.99 | d 7.75 | d 7.85 |
| 5-H | d(br) 7.62 | d(br) 7.70 | d(br) 7.74 | d 7.78 | m 7.81 |
| 6-H | 7.21* | 7.37* | 7.39* | dd 7.33 | m 7.47 |
| 7-H | — | — | — | dd 7.43 | m 7.47 |
| 8-H | 7.25* | 7.35* | 7.37* | d 7.68 | m 7.81 |
| 9-H | s 2.58 | s 2.68 | s 2.70 | — | — |
| OAc | — | s 2.38 | s 3.48 | — | s 2.35 |

*Nicht. 1. Ordnung.

 $J(\text{Hz})$: 1,3 = 2; 3,4 = 8,5.

führt. Die *trans*-Konfiguration der 2,3-Doppelbindung bei **7** ist eindeutig aus dem NMR-Spektrum zu entnehmen.

Das nur in geringer Konzentration vorhandene Epoxid **12** zeigt im NMR-Spektrum charakteristische Signale für 8–10-H, die nur mit dem Vorliegen eines Epoxyacetats vereinbar sind. Im Gegensatz zu den NMR-Spektren von **1–6** fallen bei **12** die Signale für 2- und 3-H nicht zusammen, so daß hier die *cis*-Konfiguration sofort erkennbar ist. Jedoch ist die Konfiguration des Epoxids nicht völlig sicher anzugeben. Die Kopplung $J_{8,9}$ beträgt 3,7 Hz, was am besten mit einem *cis*-Epoxid vereinbar ist, da bei *trans*-Epoxiden eine vicinale Kopplung von *ca* 2–2,5 Hz beobachtet wird. Zur Sicherung dieser Frage haben wir das Acetat **5** partiell epoxidiert. Man erhält so ein mit **12** in allen spektroskopischen Daten identisches Epoxid, so daß damit auch die Konfiguration des Naturstoffs gesichert ist. Über die absolute Konfiguration kann jedoch nichts ausgesagt werden.

Die Wurzeln liefern neben Polyisopren *trans*- und *cis*-Matricariaester (**8** und **9**) [3], sowie *trans*- und *cis*-Lachnophyllumester (**10** und **11**) [3], **1**, **5**, Lachnophyllool (**13**) [3, 6] und das entsprechende Acetat **14** [6]. Außerdem isoliert man ein Phenol, bei dem es sich nach den spektroskopischen Daten um **18** handelt, wie ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit denen des nach Acetylierung erhaltenen Acetats **19** mit denen von β -Naphthol und des entsprechenden Acetats zeigen (s. Tabelle 2). **18** ist offenbar noch nicht als Naturstoff isoliert worden. Schließlich erhält man noch den Aldehyd **20**, den wir schon aus *Baccharis conferta* isoliert haben [7].

Verbindungen vom Typ **1–7** und **12** sind bisher bei Compositen nicht beobachtet worden. Nur **1** wurde, wie erwähnt, aus einer *Solidago*-Art isoliert [4]. Das *trans*-, *trans*-Isomere von **6** ist im Gemisch mit **7** aus Mikroorganismen isoliert worden [5]. Matricariaester (**8** und **9**) und Lachnophyllumester (**10** und **11**) sind jedoch in der Tribus Astereae sehr verbreitet. Aus Vertretern der Gattungen *Aster* und *Baccharis* ist auch ein 8-Angeloyloxy-Derivat des Lachnophyllumesters isoliert worden [3], der eine gewisse Analogie zu **1** darstellt. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob Verbindungen vom Typ **1–7** für die Gattung *Chrysanthemum* charakteristisch sind. Vor allem dürfte es interessant sein, ob die übrigen Gattungen, die aus der alten Gattung *Bigelowia* hervorgegangen sind, sich chemisch unterscheiden. Leider liegen auch hier noch keine Ergebnisse vor.

EXPERIMENTELLES

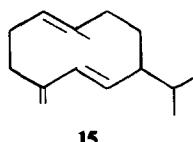
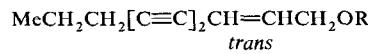
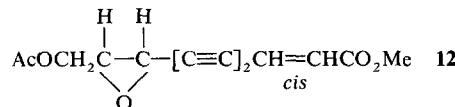
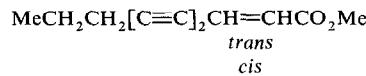
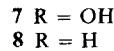
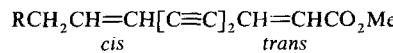
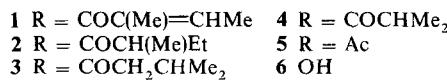
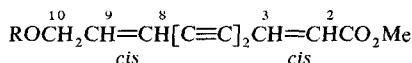
IR: Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270: MS: Varian MAT 711, 70 eV. Direkteinlaß. Die lufttrocken zerkleinerten, in Arizona gesammelten Pflanzenteile extrahierte man mit Ether-Petrol, 1:2 und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch mehrfache DC (Si gel GF 254). Bereits bekannte Substanzen identifizierte man durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen von authentischem Material. 500 g oberirdische Teile (Herbar Nr. RMK 7724) ergaben 15 mg **15**, 3 mg **16**, 5 mg **17**, 10 mg **1**, 15 mg **2** und **3** (ca 2:1), 10 mg **4**, 40 mg **5**, 3 mg **6**, 3 mg **7** und 3 mg **12**, wobei **1–5** durch mehrfache DC (CH_2Cl_2 -Petrol-Ether, 10:10:1) und **6**, **7** und **12** durch DC (Ether-Petrol, 1:1) getrennt wurden. 300 g Wurzeln lieferten 200 mg Polyisopren, 100 mg **10**, 10 mg **11**, 10 mg **8**, 2 mg **9**, 2 mg **1**, 5 mg **5**, 3 mg **13**, 2 mg **14**, 5 mg **18** (Ether-Petrol, 1:2) und 3 mg **20** (Ether-Petrol, 1:1).

10-[2-Methylbutyryloxy]-bzw. isovaleryloxy-cis,cis-matricariaester (**2** und **3**). Nicht getrenntes farbloses Öl, IR cm^{-1} : $\text{C}\equiv\text{C}$ 2210, 2140; CO_2R 1730; $\text{C}=\text{C}$ 1615. MS: M^+ *m/e* 274.121 (1 %) (ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$, 274.121); $-\text{OMe}$ 243(11); $-\text{C}_4\text{H}_8=\text{C}=\text{O}$ 190(50); $-\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 189(100); 190 $-\text{MeOH}$ 158(29); $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$ 85(15); 85 $-\text{CO}$ 57(62).

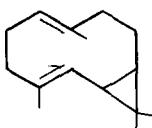
10-Isobutyryloxy-cis,cis-matricariaester (**4**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : $\text{C}\equiv\text{C}$ 2210, 2140; CO_2R 1730; $\text{C}=\text{C}$ 1615. MS: M^+ *m/e* 260.105 (2 %) (ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$, 260.105); $-\text{Me}$ 245(2); $-\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 190(4); $-\text{Me}_2\text{CHCO}^+$ 189(46); Me_2CHCO^+ 71(100). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 334, 312, 294, 259, 247.

10-Acetoxy-cis,cis-matricariaester (**5**). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : $\text{C}\equiv\text{C}$ 2200, 2140; OAc 1750; CO_2R 1750; $\text{C}=\text{C}$ 1615. MS: M^+ *m/e* 232.074 (4 %) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$, 232.074); $-\text{Keten}$ 190(62); $-\text{MeCO}^+$ 189(100); 190 $-\text{Me}$ 175(39); 189 $-\text{CO}$ 161(56); MeCO^+ 43(77). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 334, 312, 294, 259, 247. 20 mg **5** in 3 ml MeOH erwärmte man unter Zusatz von 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure 2 hr zum Sieden. Nach DC (Ether-Petrol, 3:1) erhielt man 12 mg **6**, farblose Kristalle aus Ether-Petrol, Schmp. 48°, identisch mit dem natürlichen Alkohol. 10 mg **5** in 1 ml CHCl_3 versetzte man mit 15 mg *m*-Chlorperbenzoësäure und rührte unter Zusatz von 0,5 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung 30 min bei RT. Die neutral gewaschene Lösung wurde eingedampft und der Rückstand durch DC (Ether-Petrol, 1:1) aufgetrennt. Man erhielt 3 mg **12**, in allen spektroskopischen Daten identisch mit dem Naturstoff.

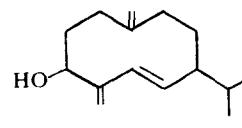
10-Hydroxy-cis,cis-matricariaester (**6**). Farblose Kristalle aus Ether-Petrol, Schmp. 48°. IR cm^{-1} : OH 1330; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2210; CO_2R 1730; $\text{C}=\text{C}$ 1615. MS: M^+ *m/e* 190.063 (21 %) (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$, 190.063); $-\text{Me}$ 175(23); $-\text{CHO}$ 161(100); $-\text{MeOH}$ 158(63). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 334, 312, 294, 259, 247.



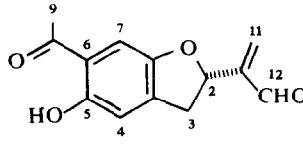
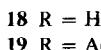
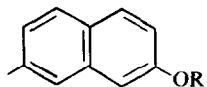
15



16



17



20

10-Hydroxy-2-trans-8-cis-matricariaester (7). Farblose Kristalle aus Ether-Petrol, Schmp. 38°, IR cm^{-1} : OH 3630; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2220; CO_2R 1730; $\text{C}=\text{C}$ 1615, 960. MS: M^+ m/e 190.063 (18%) (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$, 190.063); $-\text{CHO}$ 161(100); $-\text{MeOH}$ 158(55). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 332, 309, 290, 259, 247.

10-Acetoxy-8,9H-8,9-epoxy-2-cis-matricariaester (12). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : OAc 1750; CO_2R 1730; $\text{C}=\text{C}$ 1615. MS: M^+ m/e –; $-\text{CH}_2\text{OAc}$ 175.039(57%) (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3$, 175.039); 175 $-\text{CHO}$ 156(41); MeCO^+ 43(100). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 307, 288, 272.

7-Methyl- β -naphthol (18). Farbloses Öl, IR cm^{-1} : OH 3610; Aromat 1630, 1605. MS: M^+ m/e 158.073(100%) (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$, 158.073) $-\text{H}$ 157(72); $-\text{OH}$ 141(5); $-\text{CHO}$ 129(17). 5 mg 18 erwärmte man 90 min mit Ac_2O auf 70°. Nach Eindampfen i. Vak. erhielt man nach DC (Ether-Petrol, 1:3) 3 mg 19, farbloses Öl, MS: M^+ m/e 200.083 (13%) (ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$, 200.083); $-\text{Keten}$ 158(100); $-\text{MeCO}^+$ 157(27); 158 $-\text{CHO}$ 129(7) MeCO^+ 43(7) ($^1\text{H-NMR}$: s. Tabelle 2).

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

LITERATUR

1. Urbatsch, L. E., Bacon, J. D. und Mabry, T. J. (1975) *Phytochemistry* **14**, 2279.
2. Bohlmann, F. und Knoll, K. H. (1979) *Phytochemistry* **18**, 995.
3. Bohlmann, F., Burkhardt, T. und Zdero, C. (1973) *Naturally Occurring Acetylenes*. Academic Press, London und New York.
4. Ishihara, K., Kawai, T., Kaji, M. und Noda, M. (1976) *Agric. Biol. Chem.* **40**, 353 (*Chem. Abstr.* **84**, 147708e).
5. Davies, D. G., Hodge, P., Yates, P. und Wright, M. J. (1978) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1602.
6. Bohlmann, F., Zdero, C. und Kapteyn, H. (1969) *Chem. Ber.* **102**, 1682.
7. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* **109**, 1450.