

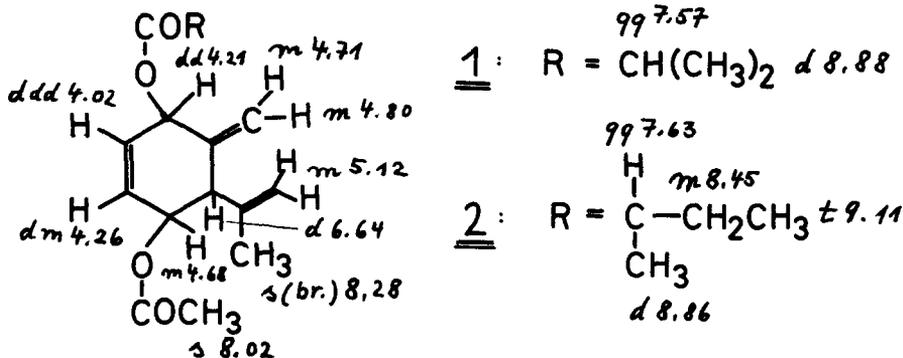
ÜBER NEUE TERPENDERIVATE AUS BACCHARIS TIMERA (1)

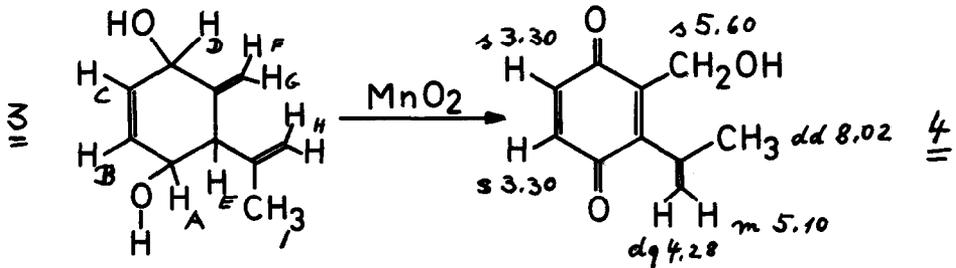
F. Bohlmann und C. Zdero

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Germany

(Received in Germany 5 May 1969; received in UK for publication 19 May 1969)

Die Wurzeln der zum Tribus Astereae gehörenden *Baccharis timera* enthalten praktisch keine Acetylenverbindungen. Die unpolaren Anteile enthalten jedoch ein Öl, das wir näher untersucht haben. Das destillierbare, optisch aktive Produkt ist ein Gemisch, das nach dem Massenspektrum zwei Verbindungen mit den Summenformeln $C_{17}H_{24}O_4$ und $C_{16}H_{22}O_4$ enthält, die im UV-Spektrum nur Endabsorption zeigen. Das recht komplexe NMR-Spektrum lässt erkennen, dass ein Diestergemisch, bestehend aus einem Acetat-isobutyrat und einem Acetat-2-methyl-butyrat, vorliegt. Mit Lithiumalanat erhält man ein Diol, das mit Mangandioxid ein Chinon-Derivat liefert. NMR- und Massenspektren aller Verbindungen sind nur vereinbar mit den Strukturen 1 und 2 für die beiden Diester, wobei lediglich die relative Stellung der beiden Esterreste und die Stereochemie ungeklärt bleibt:



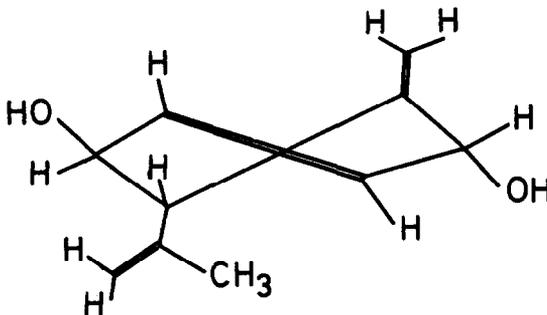


H_A	ddd 5.72	H_B	dd 4.24	H_C	ddd 4.07	H_D	dm 5.36
H_E	d 5.98	H_F	ddd 4.98	H_G	ddd 5.09	H_H	d 8.24

$$J_{AB} = J_{AC} = 1.5 \text{ Hz}; J_{AE} = 7; J_{BC} = 9.5; J_{CD} = 4; J_{DF} = J_{DG} = J_{FG} = J_{HI} = 1 \text{ Hz}$$

Durch Entkopplungsexperimente lassen sich die angegebenen Zuordnungen stützen.

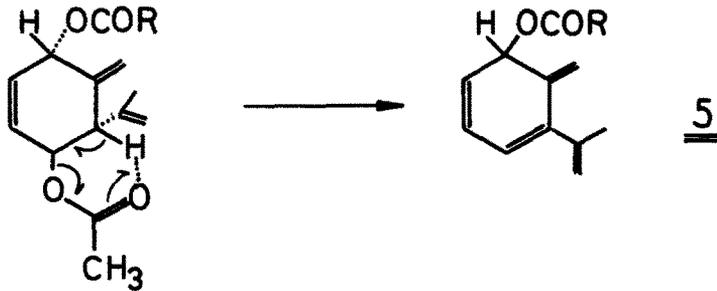
Im Hinblick auf die Stereochemie von 3 muss man annehmen, dass die OH-Gruppen trans-ständig angeordnet sind, da die beiden olefinischen Protonen unterschiedlich mit den nachbarständigen Protonen koppeln ($J_{AI} = 4$ und $J_{GH} = 1.5$ Hz). Da andererseits $J_{FG} = 7$ ist, dürfte die Isopropenylgruppe trans-ständig zur nachbarständigen OH-Gruppe stehen:



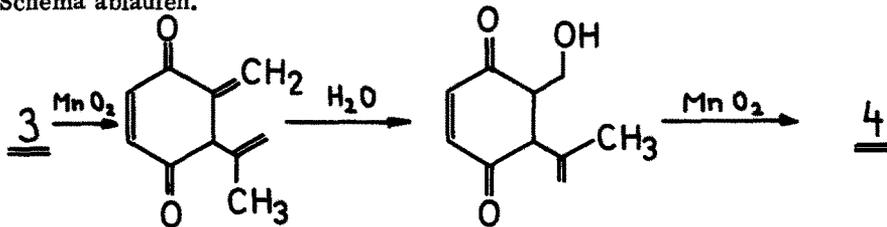
Allerdings ist, wie Modellbetrachtungen zeigen, das System bedingt durch drei trigonale C-Atome im 6-Ring sehr flexibel, so dass eine sichere Aussage nicht möglich ist.

Zur Klärung der Frage, wo der Acetat-Rest steht, haben wir das Gemisch von 1 und 2 thermisch gespalten. Wie aus dem Massenspektrum der Reaktionsprodukte zu entnehmen ist, wird dabei nur Essigsäure abgespalten. Damit dürfte die Stellung der Esterreste weit-

gehend gesichert sein, da nur beim Vorliegen von 1 bzw. 2 eine einfache cis-Eliminierung von Essigsäure verständlich ist:

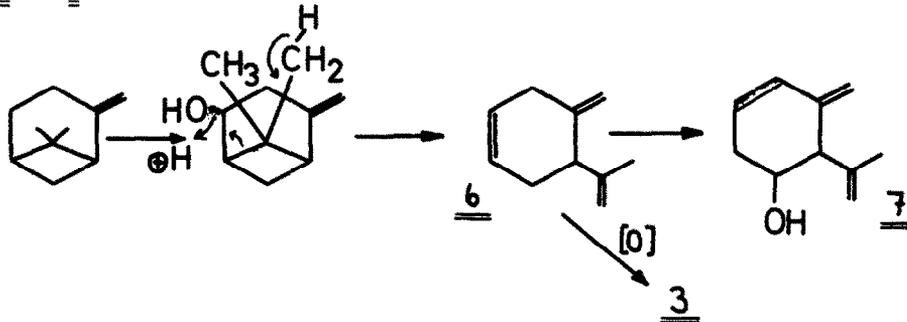


Der Übergang von 3 in das Chinon 4 bei der Mangandioxid-Oxydation dürfte nach folgendem Schema ablaufen:



1 und 2 sind strukturell nahe verwandt mit dem aus *Baccharis genistelloides* Pers. isolierten Carquejol (7) (2).

3 und 6 entstehen wahrscheinlich aus Pinen:



(1) Terpene aus höheren Pflanzen, 6. Mittel.

5. Mittel.: F. Bohlmann, C. Zdero und M. Grenz, *Tetrahedron Letters*, vorstehend

(2) Y. Naves, *Bull. Soc. chim. France* 1959, 1871.