

Polyacetylenenverbindungen, 239¹⁾Notiz über ein neues Sulfoxid aus *Baileya multiradiata* Harv. et Gray.

Ferdinand Bohlmann* und Christa Zdero

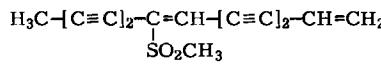
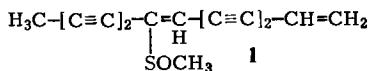
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, und

Tom J. Mabry

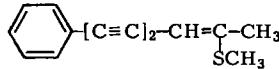
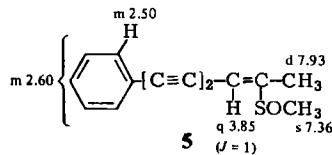
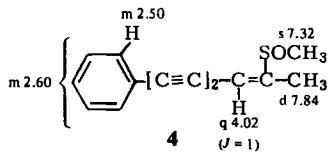
Department of Botany, University of Texas, Austin, Texas 78712

Eingegangen am 3. Oktober 1975

Die Wurzeln von *Baileya multiradiata* Harv. and Gray. (Fam. *Compositae*, Tribus *Heleniae*, Subtribus *Ridellinae*) enthalten die bereits aus anderen Gattungen dieser Tribus isolierten Verbindungen 1 – 3²⁾. Daneben isoliert man jedoch eine weitere Verbindung mit der Summenformel C₁₄H₁₂OS, die lediglich ein breites UV-Maximum bei 300 nm besitzt. Das 270-MHz-¹H-NMR-Spektrum läßt zusammen mit dem IR-Spektrum erkennen, daß ein Sulfoxid vorliegt, dem nur die Struktur 4 oder 5 zugeordnet werden kann. Da aus Substanzmangel keine Klärung der Konfigurationen möglich war, haben wir 4 und 5 synthetisch dargestellt. Ausgehend von den bereits bekannten Thioäthern 6 und 7³⁾ erhält man mit m-Chlorperbenzoësäure 4 und 5 sowie die bereits dargestellten Sulfone 8 und 9³⁾. Die NMR-Spektren von synthetischem 4 und 5 erlauben eine Zuordnung der Konfigurationen, da erwartungsgemäß die zum Proton cis-ständige Sulfoxidgruppe einen stärkeren Entschirmungseffekt auf diesen Wasserstoff ausübt. Der Naturstoff stimmt in allen spektroskopischen Daten mit 5 überein, das jedoch nur in sehr geringer Ausbeute entsteht, da es offenbar sehr viel schneller zum Sulfon oxidiert wird als 4.

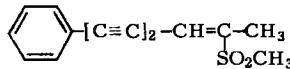


2: cis 3: trans



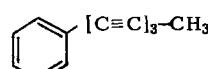
6: cis

7: trans



8: cis

9: trans



10

¹⁾ 238. Mitteil.: F. Bohlmann und Ch. Zdero, Chem. Ber. 109, 901 (1976).²⁾ F. Bohlmann, T. Burkhardt und Ch. Zdero, Naturally Occurring Acetylenes, Academic Press, London und New York 1973.³⁾ F. Bohlmann und G. Haffer, Chem. Ber. 102, 4017 (1969).

Das Vorkommen von **5** ist taxonomisch interessant, da neuerdings von botanischer Seite die Arten der Tribus *Heleniae* auf andere Tribus verteilt werden sollen. **5** entsteht biogenetisch zweifellos aus dem Phenyltrien **10**, das in der Tribus *Heliantheae* relativ häufig vorkommt. Damit wäre die vermutete Beziehung⁴⁾ der Subtribus *Ridellinae* zu den *Heliantheae* von chemischer Seite gestützt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: Beckman DK 1, in Äther; IR-Spektren: Beckman IR 9, in CHCl₃; ¹H-NMR-Spektren: Bruker WH 270, in CDCl₃, TMS als innerer Standard, τ-Werte; MS: Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, 70 eV, Direkteinlaß.

Die lufttrockenen, zerkleinerten Wurzeln (50 g)⁵⁾ extrahierte man bei Raumtemp. mit Äther und trennte den erhaltenen Extrakt durch Dünnschichtchromatographie (DC) [SiO₂ GF 254, Äther/Petroläther (30–60°C) (=Ä/PÄ) 1:1]. Die polaren Zonen wurden durch mehrfache erneute DC (Ä/PÄ 2:1) weiter aufgetrennt. Man erhielt schließlich in der Reihenfolge der Polarität je 0.5 mg **2**²⁾ und **3**²⁾, 0.3 mg **1**²⁾ und 1 mg **5**.

(5E)-6-Methylsulfinyl-1-phenyl-5-hepten-1,3-dien (**5**): Gelbliches Öl. – IR: C≡C 2240 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 228.061 (17%), (ber. für C₁₄H₁₂OS 228.061); – SOCH₃ 165 (90); – HSOCH₃, 164 (100); C₁₁H₇⁺ 139 (70).

$$[\alpha]_{24^\circ\text{C}}^1 = \frac{589}{+47.8} \quad \frac{578}{+49.5} \quad \frac{546 \text{ nm}}{+57.8} \quad (c = 0.09, \text{ ber. aus der UV-Extinktion})$$

Synthese von **4** und **5**: 100 mg **6**³⁾ und **7**³⁾ (Verh. 1:5) in 3 ml CHCl₃ versetzte man mit der berechneten Menge m-Chlorperbenzoësäure. Nach 20 min Stehenlassen bei Raumtemp. wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, und die Reaktionsprodukte wurden durch mehrfache DC (Ä/PÄ 2:1) getrennt. Man erhielt schließlich 10 mg **8**³⁾, 15 mg **9**³⁾, 2 mg **5** und 50 mg **4**.

4: Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 118°C. – UV: λ_{max} = 321, 302, 284 nm (ε = 16500, 19000, 16800). – IR: C≡C 2210 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 228.060 (20%) (ber. für C₁₄H₁₂OS 228.061).

C₁₄H₁₄OS (228.3) Ber. C 73.65 H 5.30 Gef. C 73.37 H 5.41

5: Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 101.5–102°C. – UV: λ_{max} = 300 nm (ε = 16000). – IR: C≡C 2240 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 228.061 (ber. für C₁₄H₁₂OS 228.061).

⁴⁾ B. Turner, The Biology and Chemistry of the Compositae, Symposium University of Reading 1975.

⁵⁾ Herkunft: Chihuahua, Mexiko, gesammelt und bestimmt von J. Olsen, University of Texas, dem wir auch an dieser Stelle danken.

[450/75]