

EIN NEUES METHYLSALICYLSÄUREDERIVAT AUS OTHONNA CYLINDRICA DC

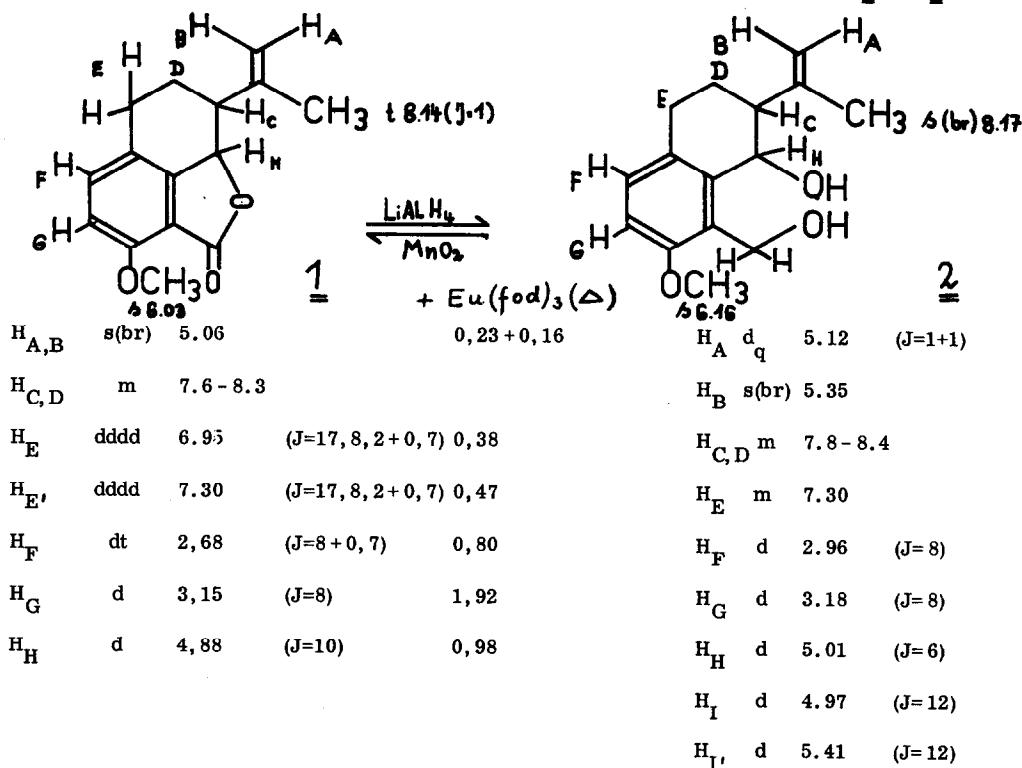
Ferdinand Bohlmann\* und Michael Grenz

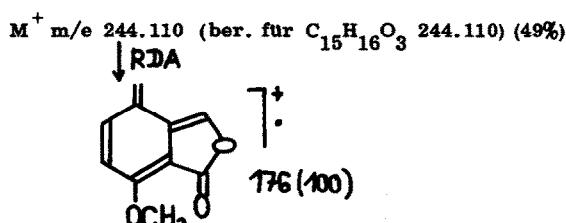
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

D 1000 Berlin 12, Strasse des 17.Juni 135, Germany

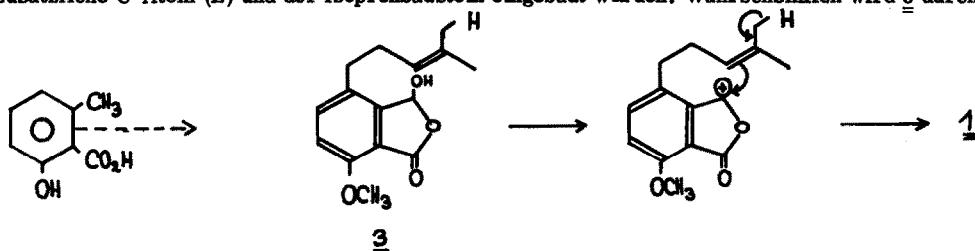
(Received in Germany 1 March 1974; received in UK for publication 25 March 1974)

Die Wurzeln der in Südafrika heimischen Othonna cylindrica DC enthalten neben grossen Mengen an Diterpenäsuren eine optisch aktive kristallisierte Substanz (Schmp. 107°C) der Summenformel C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> [UV: λ<sub>max</sub> = 302, 235, 213 nm (ε = 6000, 8500, 25400); IR: 1750 cm<sup>-1</sup>, [α]<sub>D</sub> = +32°; c = 0.8 (CHCl<sub>3</sub>)]. Die Alanat-Reduktion liefert ein Diol, das mit Mangandioxid den Naturstoff zurück ergibt. Diese Tatsache und die NMR-Daten sowie die Massenspektren sind nur vereinbar mit den Strukturen 1 und 2:





Das NMR-Spektrum unter Zusatz von  $Eu(fod)_3$  als Shift-Reagenz bestätigt die Struktur. Auch der Basis-Peak im Massenspektrum, der durch Retrodienabspaltung gebildet wird, steht gut im Einklang mit der Annahme. Die benzylike  $CH_2OH$ -Gruppe bei 2 zeigt bemerkenswerterweise im NMR-Spektrum zwei unterschiedliche Signale, bedingt durch die Asymmetrie der homoallylischen Carbinolgruppe. 1 ist wahrscheinlich biogenetisch aus Methylsalicylsäure entstanden. Offen ist jedoch die Frage, auf welche Weise das zusätzliche C-Atom (E) und der Isoprenbaustein eingebaut werden. Wahrscheinlich wird 3 durchlaufen.



Isolierung von 1: 1.5 kg frisch zerkleinerte Wurzeln von *Othonna cylindrica* DC extrahierte man bei  $23^\circ C$  mit Äther und trennte den erhaltenen Extrakt grob durch Chromatographie an  $Al_2O_3$ . Mit Äther/Petroläther 1 : 3 eluierte man 20 g Diterpensäuren und mit Äther/Petroläther 1 : 1 20 mg 1, das durch DC gereinigt wurde, farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp.  $107^\circ C$ . 10 mg 1 reduzierte man in absol. Äther mit  $LiAlH_4$  und erhielt 9 mg 2, das durch Röhren mit  $MnO_2$  in Äther 1 zurücklieferte.