

# EIN NEUES METHYLSALICYLSÄUREDERIVAT AUS OTHONNA CYLINDRICA DC

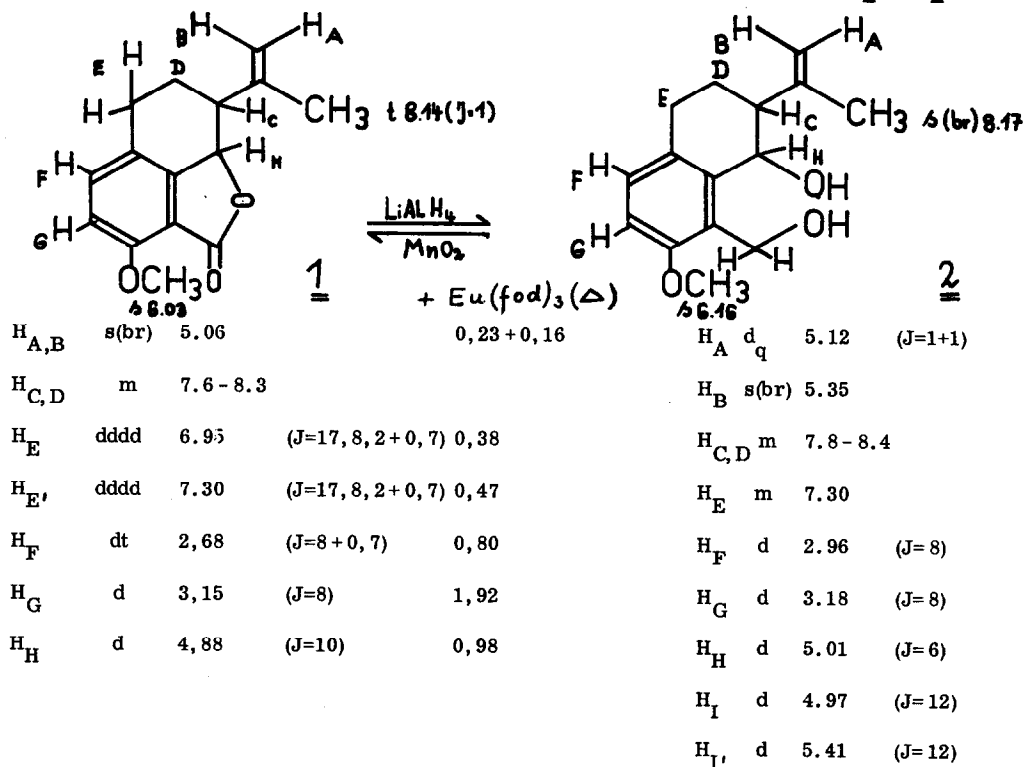
Ferdinand Bohlmann\* und Michael Grenz

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

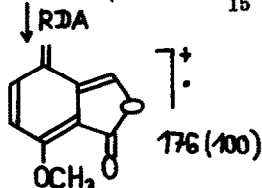
D 1000 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135, Germany

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

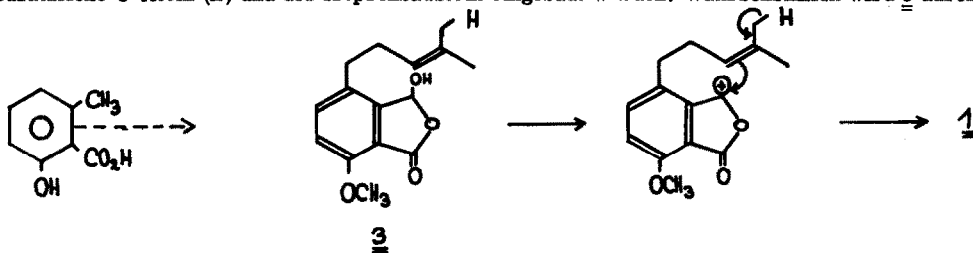
Die Wurzeln der in Südafrika heimischen *Othonna cylindrica* DC enthalten neben grossen Mengen an Diterpensäuren eine optisch aktive kristallisierte Substanz (Schmp. 107°C) der Summenformel  $C_{15}H_{16}O_3$  [UV:  $\lambda_{\max} = 302, 235, 213 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 6000, 8500, 25400$ ); IR:  $1750 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[\alpha]_D = +32^\circ$ ;  $c = 0.8 \text{ (CHCl}_3\text{)}$ ]. 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:



$M^+$  m/e 244.110 (ber. für  $C_{15}H_{16}O_3$  244.110) (49%)



Das NMR-Spektrum unter Zusatz von  $Eu(fod)_3$  als Shift-Reagenz bestätigt die Struktur. Auch der Basis-Peak im Massenspektrum, der durch Retrodienabsplaltung gebildet wird, steht gut im Einklang mit der Annahme. Die benzyllische  $CH_2OH$ -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°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°C. 10 mg 1 reduzierte man in absol. Äther mit  $LiAlH_4$  und erhielt 9 mg 2, das durch Rühren mit  $MnO_2$  in Äther 1 zurücklieferte.