

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

**BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT**

95. Jahrg. Nr. 6

S. 1315–1574

**FERDINAND BOHLMANN, CHRISTIAN ARNDT, HANS BORNOWSKI
und KÄTHE-MARIE KLEINE**Polyacetylenverbindungen, XXXVII¹⁾**Über die Polyine der Gattung *Bidens* L.**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 2. November 1961)

Die Untersuchung der Polyine aus den Wurzeln von *Bidens*-Arten ergibt einige neue Polyine vom Tetrain-Typ. Bemerkenswert ist das erstmalige Auffinden eines Polyinaldehyds (II) in höheren Pflanzen. Diese Verbindung ist offenbar bei den Compositen in sehr geringer Konzentration in verschiedenen Gattungen zu finden. Die Struktur der neuen Polyine wird durch Synthesen bestätigt.

Bei der sorgfältigen Chromatographie von Wurzelextrakten von Vertretern des Tribus *Heliantheae* beobachtet man oft in geringer Konzentration eine Verbindung mit dem längstwelligen Maximum bei ca. 400 m μ . Diese Beobachtung haben auch N. A. SÖRENSEN und Mitarbb.²⁾ beschrieben.

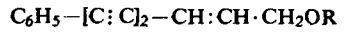
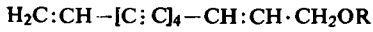
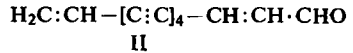
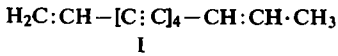
Bei der sorgfältigen Untersuchung der Polyine aus *Bidens leucanthus* L. ist erstmals die Isolierung dieses Polyins gelungen. Man eluiert zunächst eine sehr kleine Menge des weitverbreiteten Tetrains I und anschließend im Gemisch mit einem Tetrainester die gesuchte Verbindung mit Maxima bei 404, 373 und 347 m μ . Nach mehrfacher sorgfältiger Chromatographie an Kieselgel gelingt es schließlich, das Polyin kristallin zu erhalten. Die äußerst instabile Verbindung ist nur in sehr geringer Konzentration vorhanden (s. Tab.). Im UV-Spektrum (s. Abbild. 1) sind gegenüber dem eines En-tetrain-ens alle Banden um ca. 10 m μ ins Langwellige verschoben, während das IR-Spektrum (s. Abbild. 2) deutlich das Vorliegen einer Aldehydgruppe erkennen läßt.

Durch Reduktion mit Boranat erhält man einen Alkohol (III) mit dem typischen UV-Spektrum eines En-tetrain-ens, der sich mit Mangandioxyd glatt wieder zum Ausgangsaldehyd dehydrieren läßt. Durch katalytische Hydrierung der reduzierten Verbindung erhält man n-Tridecanol, das als Acetat gaschromatographisch eindeutig identifiziert werden kann. Somit kommt für den Polyinaldehyd nur die Struktur II in

¹⁾ XXXVI. Mitteil.: F. BOHLMANN und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 95, 602 [1962].

²⁾ Acta chem. scand. 8, 1769 [1954].

Betracht. Damit ist erstmals die Existenz eines Polyinaldehyds in höheren Pflanzen gezeigt worden.

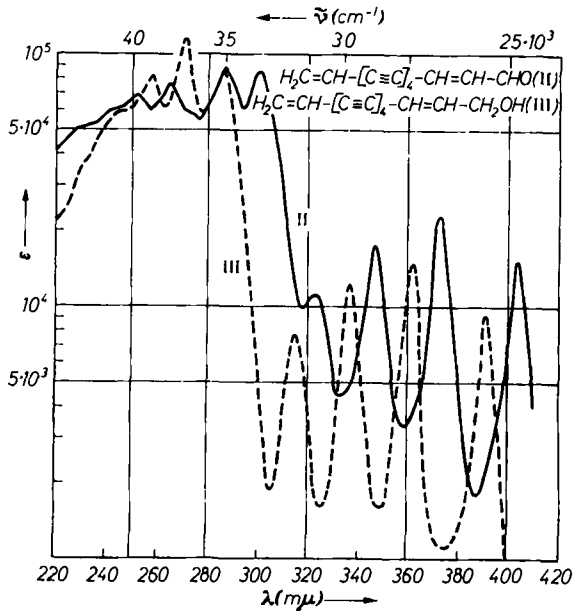


III: R = H

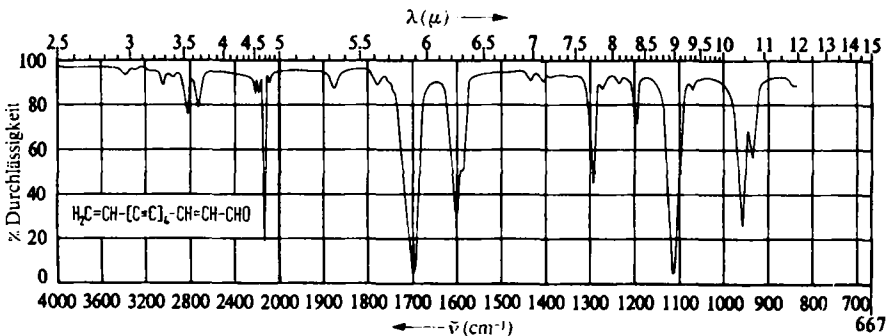
V: R = COCH₃

IV: R = COCH₃

VI: R = H



Abbild. 1. UV-Spektren von II in Hexan und von III in Äther



Abbild. 2. IR-Spektrum von II in Tetrachlorkohlenstoff

Bei der Chromatographie des Wurzelextraktes erhält man wie bereits erwähnt im Gemisch mit II ein Tetraacetat. Durch sehr vorsichtige alkalische Verseifung gewinnt man daraus einen Alkohol, der mit dem Reduktionsprodukt von II identisch

ist. Diese zweite Verbindung, der noch ein schwer abtrennbarer Ester zunächst beigemischt ist, hat also die Struktur IV. Diese Verbindung ist offenbar auch schon von N. A. SÖRENSEN³⁾ aus *Coreopsis*-Arten isoliert worden. Der zweite Ester läßt sich nach mehrfacher Chromatographie kristallin erhalten. Die bei 41° schmelzenden Kristalle zeigen das UV-Spektrum eines Phenyl-diin-ens und geben bei der Verseifung den Alkohol VI, wie ein Vergleich mit einem authentischen Präparat zeigt. Somit handelt es sich beim zweiten Ester um das ebenfalls schon von J. SÖRENSEN und N. A. SÖRENSEN⁴⁾ isolierte Acetat V.

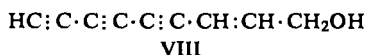
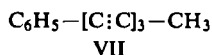
Die polaren Substanzen des Wurzelextraktes von *Bidens leucanthus* L. enthalten schließlich noch in sehr geringer Menge den kristallinen freien Alkohol III, was durch sein UV-Spektrum (s. Abbild. 1) und durch Vergleich des durch Mangandioxyd-Oxydation erhaltenen Aldehyds mit II eindeutig gezeigt werden kann. Alle Verbindungen (I–V) liegen in nur sehr geringer Konzentration vor, wie der folgenden Übersicht zu entnehmen ist.

Ungefähre Konzentration der Polyine in frischen Wurzeln in %

	I	II	III	IV	V
<i>Bidens leucanthus</i> L.	0.0005	0.005	0.01	0.01	0.005
<i>Bidens tripartitus</i> L.	0.002	0.002	0.015	0.002	0.001
<i>Leptosyne calliopsides</i>	—	0.01	0.01	0.003	—

Der Aldehyd II und der Alkohol III lassen sich neben einem unbekanntem En-diin-alkohol auch aus den Wurzeln von *Leptosyne calliopsides*, die zu einer speziellen Sektion der Gattung *Coreopsis* L. gehört, isolieren. Die Konzentration ist hier ebenfalls gering.

Die Blätter von *Bidens leucanthus* L. enthalten das Phenylheptatriin VII, das auch schon von N. A. SÖRENSEN und Mitarb.⁵⁾ isoliert worden ist.



Die Strukturen der neuen Polyine sind vom biogenetischen Standpunkt aus von Interesse, da es sich offenbar um Oxydationsprodukte des bei der Familie der Compositen weitverbreiteten En-tetrain-ens I handelt, das in dieser Gattung nur in recht geringer Konzentration vorkommt.

Den Polyinalkohol III und daraus durch Mangandioxyd-Oxydation den Aldehyd II haben wir synthetisch dargestellt. Das Carbinol VIII⁶⁾ wird mit Vinylacetylen in Gegenwart von Kupferacetat in Pyridin verknüpft und die so entstehenden Polyine durch Chromatographie getrennt. Der erhaltene Alkohol III sowie der daraus erhaltene Aldehyd II sind identisch mit den Naturstoffen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und dem ERP-SONDERVERMÖGEN danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

³⁾ s. Vortragsreferat, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 103.

⁴⁾ Acta chem. scand. 8, 1741 [1954].

⁵⁾ J. S. SÖRENSEN und N. A. SÖRENSEN, Acta chem. scand. 12, 765 [1958].

⁶⁾ F. BOHLMANN, P. HERBST und H. GLEINIG, Chem. Ber. 94, 948 [1961].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im Beckman DK 1 in Äther und die IR-Spektren im Beckman IR 4 in Tetrachlorkohlenstoff gemessen. Für die Chromatographie wurde Kieselgel der Akt.-St. II benutzt. Alle Operationen führte man bei möglichst tiefer Temperatur und unter Ausschluß von Luft und Licht durch. Die Mengenangaben beziehen sich auf UV-spektroskopisch ermittelte Werte.

Isolierung der Polyine aus Bidens leucanthus L.: 1200 g frische Wurzeln von *Bidens leucanthus* L. wurden zerkleinert und zweimal mit Äther/Petroläther (1:1) extrahiert. Der Extrakt (1.6 g) wurde zunächst chromatographisch grob in drei Fraktionen zerlegt. Die ersten Petrolätherfraktionen enthielten ca. 0.6 mg I.

Die Fraktionen mit 1–5% Ätherzusatz wurden mehrfach sehr sorgfältig chromatographiert. Mit 0.3% Äther erhielt man ca. 6 mg II, gelbe Kristalle aus Petroläther, die rasch polymerisieren. UV-Spektrum s. Abbild. 1, IR-Spektrum s. Abbild. 2.

Mit 0.5% Äther erhielt man ca. 12 mg IV, $\lambda_{\max} = 391, 361, 336, 314, 287, 270 \text{ m}\mu$, IR-Spektrum: $-\text{OAc } 1750$; $-\text{C}\equiv\text{C}- 2210/\text{cm}$ und das kaum langsamer laufende, schwer abtrennbare Acetat V (ca. 12 mg), farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. $41-42^\circ$, UV-Spektrum: $\lambda_{\max} = 317, 296, 279 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14500, 18000, 15000$), IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}- 2220$; $-\text{OAc } 1750, 1230$; Ph $1500, 686/\text{cm}$. Durch milde alkalische Verseifung erhielt man farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 70° (VI), keine Depression mit authent. 7-Phenyl-heptadiin-(4,6)-en-(2)-ol-(1)⁴).

Mit Petroläther/Äther (7:3) eluierte man schließlich eine Fraktion, die ca. 5 mg III enthielt, jedoch sehr stark verunreinigt war. $\lambda_{\max} = 391, 361, 314, 287, 270 \text{ m}\mu$.

Borant-Reduktion von II: 2 mg II wurden in 2 ccm Methanol mit 20 mg Natriumborant versetzt. Nach 5 Min. erwärmte man 1 Min. auf 50° , zersetzte mit verd. Schwefelsäure und nahm in Äther auf. Nach Chromatographie erhielt man farblose Kristalle (III). UV-Spektrum s. Abbild. 1. Das IR-Spektrum war identisch mit dem von III.

Katalytische Hydrierung und Acetylierung des aus II erhaltenen Alkohols III: 1.5 mg III wurden in 5 ccm Äther unter Zusatz von 0.05 ccm Eisessig mit 20 mg Palladium auf Bariumsulfat (5-proz.) hydriert. Das rohe Hydrierungsprodukt erwärmte man 1 Stde. in 1 ccm Acetanhydrid. Nach Verdampfen des Acetanhydrids i. Vak. wurde das Reaktionsprodukt gaschromatographisch als *n*-Tridecanolacetat identifiziert. (Beckman GC 2, Säule 70007 mit Wasserstoff als Trägergas.)

Alkalische Verseifung von IV: 10 mg rohes IV wurden in 3 ccm Methanol mit 2 ccm 5-proz. Kalilauge 1 Min. auf 50° erwärmt. Nach sofortiger Abkühlung wurde mit verd. Schwefelsäure versetzt, ausgeäthert und chromatographiert. Mit Petroläther/Äther (2:1) eluierte man den Alkohol III in farblosen Kristallen (aus Tetrachlorkohlenstoff), die beim Versuch der Schmp.-Bestimmung, je nach Erhitzungsgeschwindigkeit schnell polymerisierten. UV-Spektrum s. Abbild. 1.

IR-Spektrum: $-\text{OH } 3620$; $-\text{C}\equiv\text{C}- 2200, 2135$; $-\text{CH}=\text{CH}- 1630, 945$; $-\text{CH}=\text{CH}_2 3030, 1880, 935/\text{cm}$, identisch mit dem Spektrum von III aus II.

Mangandioxyd-Oxydation von III: 5 mg III (aus IV oder direkt aus dem Wurzelextrakt) wurden in 5 ccm Äther 10 Min. mit 100 mg aktivem Mangandioxyd gerührt. Nach Abfiltrieren, Eindampfen und Chromatographie erhielt man gelbe Kristalle aus Petroläther, die mit II nach UV- und IR-Spektrum identisch waren.

Isolierung der Polyine aus Bidens tripartita L.: 120 g frische Wurzeln wurden zerkleinert und wie oben extrahiert und aufgearbeitet. Man erhielt nach mehrfacher Chromatographie folgende Konzentrationsverhältnisse der bereits oben beschriebenen Polyine: 0.2 mg I, 0.2 mg II, 2 mg III, 0.2 mg IV, 0.1 mg V.

Isolierung der Polyine aus Leptosyne calliopsides: 300 g frische Wurzeln wurden zerkleinert und 2mal mit Petroläther/Äther extrahiert. Man erhielt 1.5 g Extrakt, der an 100 g SiO₂ chromatographiert wurde. Mit Petroläther/0.5% Äther wurden ca. 3 mg II eluiert und anschließend eine sehr unreine Fraktion von IV. Mit 25% Ätherzusatz ließ sich ein noch unbekanntes En-diin-dien eluieren (ca. 5 mg), $\lambda_{\max} = 335, 313, 294, 278, 265, 248 \text{ m}\mu$. IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3620, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1630, 990, 950/cm. Mit Petroläther/Äther (2:1) wurden schließlich ca. 3 mg III eluiert.

Synthese des Trideca-tetrain-(4.6.8.10)-dien-(2.12)-ols-(1) (III) (mit K. WÜNDRICH): 150 mg VIII⁶⁾ und 250 mg Vinylacetylen wurden in 18 ccm Methanol mit einer Lösung von 4.5 g Kupfer(II)-acetat in 12 ccm Pyridin und 8 ccm Wasser versetzt. Nach 25 Min. gab man Wasser zu und nahm in Äther auf. Der Eindampfrückstand wurde an SiO₂ chromatographiert. Die spektralreinsten Fraktionen wurden vereinigt und eingedampft: Farblose Kristalle (aus Tetrachlorkohlenstoff), deren UV- und IR-Spektrum identisch waren mit denen des Naturstoffes III.

5.3 mg III wurden in Äther mit 35 mg Mangandioxyd 30 Min. gerührt. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand an SiO₂ chromatographiert. Aus Petroläther erhielt man gelbe Kristalle, die in allen Eigenschaften mit natürlichem Material (II) übereinstimmen.