

## FERDINAND BOHLMANN und KÄTHER-MARIE KLEINE

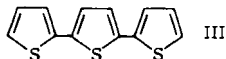
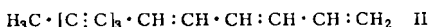
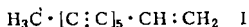
Polyacetylenverbindungen, XLVII<sup>1)</sup>Die Polyine aus *Flaveria repanda* Lag.

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg  
(Eingegangen am 5. November 1962)

Die zum Tribus *Heleniae* gehörende *Flaveria repanda* Lag. enthält neben bereits bekannten Verbindungen einige neue, schwefelhaltige Polyine, von denen eines ein optisch aktives Sulfoxyd darstellt. Die biogenetischen Beziehungen zum weit verbreiteten Pentainen werden diskutiert.

Während in allen Tribus der 1. Unterfamilie der Compositen Acetylenverbindungen weit verbreitet sind, hat man im Tribus *Heleniae*, dessen Arten alle amerikanischen Ursprungs sind, bisher kaum derartige Verbindungen aufgefunden. Diese Tatsache ist jedoch z. T. darauf zurückzuführen, daß hier Verbindungen zu finden sind, deren UV-Spektren nicht sehr charakteristisch sind. So enthält z. B. *Tagetes erectus* L. neben dem schon lange bekannten Terthienyl<sup>2)</sup> (III) das Bithienyl-vinylacetylen (IX)<sup>3)</sup> mit einem breiten UV-Maximum bei 346 m $\mu$ . Diese Verbindung läßt sich auch aus *Gaillardia pulchella* Fouq. isolieren. Auch in den Gattungen *Helenium*, *Lasthenia*, *Baeria*, *Schkuhria* und *Palafoxia* sind nach den IR-Spektren Acetylenverbindungen vorhanden, die jedoch wegen der äußerst geringen Konzentration noch nicht isoliert werden konnten, so daß ihre Strukturen noch unbekannt sind.

Die sorgfältige Untersuchung des Extraktes von *Flaveria repanda* Lag., die in den tropischen Teilen Amerikas heimisch ist, ergibt, daß hier bekannte Polyine nur in äußerst geringer Menge vorkommen. Neben dem Pentainen I, das in einer Konzentration von höchstens 10<sup>-5</sup>% vorliegt, findet man im Wurzelextrakt und in den oberirdischen Teilen geringe Mengen des Triintriens II, das sonst nur im Tribus *Anthemideae* vorkommt<sup>4)</sup>, und das Terthienyl (III).



Zwei nur wenig polarere Verbindungen mit uncharakteristischen breiten UV-Maxima bei 360 m $\mu$  stellen ein schwer trennbares *cis-trans*-Isomeren-Paar dar. Die Konzentrationen der nur in den Wurzeln vorkommenden Substanzen betragen ca.

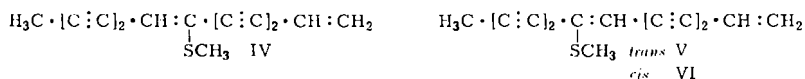
1) XLVI. Mitteil.: F. BOHLMANN und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. **96**, 588 [1963].

2) L. ZECHMEISTER und J. SEASE, J. Amer. chem. Soc. **69**, 270 [1947].

3) J. H. UHLENBROOK und J. D. BIJLOO, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **78**, 382 [1959]; F. BOHLMANN und P. HERBST, Chem. Ber. **95**, 2945 [1962].

4) F. BOHLMANN, CHR. ARNDT, H. BORNOWSKI, H. JASTROW und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. **95**, 1320 [1962].

0.001 bzw. 0.002%. Die beiden kristallin erhaltenen Verbindungen polymerisieren im Licht sehr rasch. Die Elementaranalyse gibt auf  $C_{14}H_{10}S$  stimmende Werte, während die IR-Spektren eine sehr starke  $C\equiv C$ -Bande sowie eine konjugierte  $-CH=CH_2$ -Gruppe erkennen lassen. Die starke Acetylenbande und der niedrige Wasserstoffgehalt deuten auf mögliche Beziehungen der Struktur zu der des Pentainens I hin. Die NMR-Spektren der beiden Isomeren stützen diese Vermutung. Man findet Singletts bei 7.95 (3) und 7.55 (3) bzw. 7.62 (3)<sup>5)</sup>. Das erste Signal ist typisch für eine  $CH_3$ -Gruppe an einer Acetylengruppierung, das zweite für eine *S*-Methylgruppe. Im Gebiet der olefinischen Protonensignale zeigen beide Isomere bei ca. 4.2 (3) das typische Multipllett eines ABC-Systems, das einer Vinylgruppe zuzuordnen ist. Diese sind durch Singletts bei 4.03 (1) bzw. 4.16 (1) überlagert. Da weder das Signal bei 7.95 noch die olefinischen Protonensignale auch bei höchster Auflösung weitere Kopplungen erkennen lassen, müssen die einzelnen Gruppierungen durch viele Bindungen getrennt sein, wie es bei Annahme der Struktur V der Fall wäre; alle anderen Stellungen der *S*-Methylgruppe wie z. B. in IV sollten eine Kopplung des olefinischen Protons mit denen der endständigen Methylgruppe erkennen lassen.

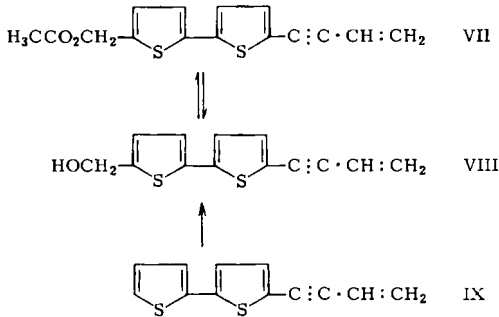


Zur Bestätigung haben wir das Polyin durch Hydrierung in 6-Methylmercapto-n-tridecan übergeführt, das durch Vergleich mit einem auf eindeutigen Wege dargestellten Präparat gaschromatographisch identifiziert werden kann. Durch Ozon-Abbau erhält man, wenn auch in schlechter Ausbeute, eine Diinsäure, während mit Maleinsäureanhydrid kein Addukt entsteht. Die Thioäther-Natur läßt sich durch Oxydation zum Sulfoxyd zeigen. Damit dürften die Strukturen V und VI für die beiden Isomeren hinreichend gesichert sein. Da das zuerst eluierte Isomere eine höhere UV-Extinktion aufweist, dürfte ihm wahrscheinlich die *trans*-Konfiguration zukommen. Auch die Lage der NMR-Signale ist am besten mit dieser Zuordnung vereinbar, wengleich eine eindeutige Entscheidung nicht möglich ist.

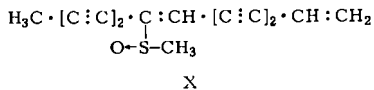
Im Anschluß an V und VI läßt sich bei der Chromatographie neben einer kleinen Menge *cis*-Dehydromatricariaester eine weitere neue Verbindung eluieren. Die aus Petroläther kristallisierende Substanz ist nur in sehr geringer Konzentration in der Pflanze enthalten. Das IR-Spektrum läßt die Anwesenheit einer *O*-Acetat-Gruppe, einer  $C\equiv C$ -Bindung und einer Vinylgruppe erkennen. Das relativ uncharakteristische UV-Spektrum mit Maximum bei 349  $m\mu$  ähnelt dem des Bithienyl-vinylacetylen (IX). Durch milde alkalische Hydrolyse erhält man einen Alkohol, dessen Elementaranalyse auf  $C_{13}H_{10}OS_2$  stimmende Werte ergibt. Das NMR-Spektrum zeigt ein Singlett bei 5.22 (2) sowie ein Multipllett bei ca. 4.2 (3) und bei 2.95 (4). Das Singlett dürfte einer  $CH_2$ -Gruppe zuzuordnen sein, die durch  $-OH$  und einen Thiophenring substituiert ist, während das erste Multipllett typisch für das ABC-System einer Vinyl-

<sup>5)</sup>  $\tau$ -Werte, bezogen auf TMS als innerer Standard, in Klammern elektronisch integrierte Protonenzahl.

gruppe ist. Das am weitesten chemisch verschobene Multipllett dürfte Wasserstoffen an Thiophenringen zuzuordnen sein. Die einzig mögliche Struktur wäre dann VII. Diese Konstitution läßt sich durch Synthese des Naturstoffes sicherstellen. Die Vilsmeier-Reaktion von IX ergibt einen Aldehyd, der durch Boranat-Reduktion den Alkohol VIII liefert. Nach Acetylierung erhält man schließlich ein Acetat, das mit dem natürlichen Material identisch ist.



Der polare Anteil des Wurzelextraktes ergibt schließlich nach mehrfacher Chromatographie ein sehr polares Polyin, das aus Äther kristallin erhalten wird. Das UV-Spektrum ist dem von V bzw. VI sehr ähnlich, es ist lediglich etwas strukturierter. Die analytische Zusammensetzung wird zu  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OS}$  ermittelt. Das IR-Spektrum weist die typische Sulfoxyd-Bande auf und ist mit dem des Sulfoxyds aus VI identisch. Das Polyin besitzt demnach die Struktur X und ist als natürliches Sulfoxyd erwartungsgemäß optisch aktiv.



Das NMR-Spektrum von X zeigt die erwartete stärkere Verschiebung der Signale für die Methylgruppe am Schwefel und auch für das des einen olefinischen Protons.

Während bereits einige natürlich vorkommende Sulfoxyde wie z. B. das *Alliin*<sup>6)</sup> und das *Sulforaphen* bekannt sind<sup>7)</sup>, ist X das erste Polyinsulfoxyd.

V und VI kommen ebenfalls in den Wurzeln von *Guizotia abyssinica* Cass. vor, einer Pflanze, die jedoch zum Tribus *Heliantheae* gehört. Nach den bisherigen Untersuchungen scheinen im Tribus *Heleniae* im wesentlichen Verbindungen vorzukommen, die durch zusätzliche Gruppierungen von den klassischen Polyinen abgeleitet sind und wegen der uncharakteristischen UV-Spektren relativ schwer zu erkennen sind.

Die engen biogenetischen Beziehungen der Inhaltsstoffe von *Flaveria repanda* Lag. sind offensichtlich. Das gemeinsame Vorkommen von I und III dürfte auch hier bereits früher diskutierte Zusammenhänge stützen<sup>8)</sup>. Die Bildung von V und VI, und X

6) A. STOLL und E. SEFBECK, Helv. chim. Acta 31, 189 [1948].

7) H. SCHMID und P. KARRER, Helv. chim. Acta 31, 1017 [1948].

8) J. SÖRENSEN und N. A. SÖRENSEN, Acta chem. scand. 12, 771 [1958].

aus I ist durchaus plausibel, wengleich die Addition von Methylmercaptan an die mittlere Dreifachbindung ungewöhnlich ist; nucleophile Additionen an Polyine finden sonst immer am Ende der Kette statt. Es ist jedoch hier, wie in ähnlichen Fällen, vorläufig nicht auszuschließen, daß die Verbindungen nicht aus I, sondern aus gemeinsamen Vorstufen entstehen. Das Vorkommen von VII ist biogenetisch interessant, da der vermutete Weg vom Pentainen I zu IX wahrscheinlich gemacht wird. Offenbar wird I zunächst in ein Methylderivat von IX umgewandelt, dann erfolgt stufenweise Oxydation. In *Flaveria repanda* Lag. läßt sich nur VII nachweisen, während in anderen Arten des Tribus *Heleniae* IX zu finden ist, das offenbar nach Oxydation von VIII zur Säure und nachfolgender Decarboxylierung entstanden ist.

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

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im Beckman DK 1 in Äther, die IR-Spektren im Beckman IR 4 in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Chloroform und die NMR-Spektren im Varian DP 60 in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Deuteriochloroform aufgenommen. Die Drehwerte bestimmte man im Leitz LEP 1 in Äther. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt. Für die Chromatographien verwandte man Kieselgel der Akt.-St. II. Alle Operationen wurden unter weitgehendem Ausschluß von Luft und Licht, bei möglichst tiefer Temp. ausgeführt. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Fass.

*Isolierung der Polyine aus Flaveria repanda* Lag.: 6 kg lufttrockene Wurzeln wurden zerkleinert und zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 3) extrahiert. Den Extrakt (22 g) chromatographierte man zunächst grob an 400 g SiO<sub>2</sub> und erhielt drei verschiedene Fraktionen. Die unpolarste Fraktion ergab nach Rechromatographie Spuren von I. Anschließend eluierte man ca. 10 mg II, das als Maleinsäureanhydrid-Addukt charakterisiert wurde. Weiterhin isolierte man ca. 90 mg *Terthienyl* (III), das mit authentischem Material identisch war. Die nächsten Eluate, die mit Petroläther/Äther (0.5%) erhalten wurden, enthielten ein Gemisch von Substanzen mit UV-Maximum bei 360 m $\mu$ . Nach mehrfacher Rechromatographie erhielt man zunächst eine Fraktion, deren Eindampfrückstand aus Äther/Petroläther kristallisierte, Schmp. 75° (Zers.). Ausb. ca. 50 mg (V).  $\lambda_{\max}$  = 359, 306, 274, 269, 255, (238), 218.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 29 300, 11 800, 13 600, 13 000, 12 800, [23 200], 46 700). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2240, 2200;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  1860, 927/cm. NMR-Spektrum:  $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  7.95 (3);  $-\text{SCH}_3$  7.55 (3);  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  Multiplett  $\sim 4.2$  (3);  $-\text{C}=\text{}$  4.03 (1).

|  
H

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>S (210.3) Ber. C 79.96 H 4.80 S 15.24 Gef. C 80.15 H 5.09 S 14.39

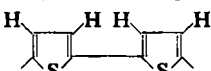
Die etwas unpolare Fraktion ergab Kristalle aus Petroläther vom Schmp. 80° (Zers.), Ausb. ca. 100 mg (VI);  $\lambda_{\max}$  = 358, 275, 269, 255, (238), 216 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 22 600, 10 300, 9900, 9000, [17 000], 29 200). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2240, 2210;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  1860, 928/cm. NMR-Spektrum:  $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  7.95 (3);  $-\text{SCH}_3$  7.62 (3);  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  Multiplett  $\sim 4.2$  (3);  $-\text{C}=\text{}$  4.16 (1).

|  
H

Im Anschluß an V und VI eluiert man kleine Mengen *cis-Dehydromatricariaester*, neben einem Öl, das nach mehrfacher Rechromatographie schließlich gelbliche Kristalle aus Petrol-

äther ergab, Schmp. 53.5° (VII).  $\lambda_{\max} = 349, 250 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 27\,200, 7900$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-2200$ ;  $-\text{OAc}$  1750, 1240;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  920, 1615, 1850/cm.

VII wurde 2 Min. mit 5-proz. methanol. Kalilauge erwärmt. Der Neutralteil ergab nach chromatographischer Reinigung gelbe Kristalle aus Tetrachlorkohlenstoff, Schmp. 95–96° (VIII).  $\lambda_{\max} = 350, 251 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 27\,700, 8000$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-2200$ ;  $-\text{OH}$  3630;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  920, 1615, 1850/cm. NMR-Spektrum:  $\text{—CH}_2\text{—O—}$  5.22 (2);  $-\text{CH}=\text{CH}_2$

ABC-Multipllett  $\sim 4.2$  (3);  Multipllett bei ca. 2.95 (4).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OS}_2$  (246.3) Ber. C 63.91 H 4.10 Gef. C 64.51 H 4.45

Die polaren Fraktionen der ersten Chromatographie ergaben nach mehrfachen Rechromatographien aus den Eluaten mit 30–50% Ätherzusatz zum Petroläther hellgelbe Kristalle vom Schmp. 118° (Zers.) (X), Ausb. ca. 200 mg.

$$[\alpha]_{22}^{\circ} = \frac{\lambda}{+ 31^{\circ}} \frac{578}{+ 69^{\circ}} \frac{546}{+ 1260^{\circ}} \frac{436}{+ 810^{\circ}} \frac{405}{+ 810^{\circ}} \quad (c = 0.77)$$

$\lambda_{\max} = 359, 334.5, 270.5, (238), 226.5 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 35\,200, 35\,400, 12\,300, [36\,000], 43\,200$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-2240, 2205, 2150$ ;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  1870, 933;  $\text{>S}\rightarrow\text{O}$  1090/cm. NMR-Spektrum:  $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  7.95 (3);  $-\text{SOCH}_3$  7.27 (3);  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  Multipllett  $\sim 4.2$  (3);  $-\text{C}=\text{C}$  3.51 (1).



$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OS}$  (226.3) Ber. C 74.30 H 4.46 Gef. C 74.32 H 4.92

*Racemisches Sulfoxyd aus VI:* 20 mg VI wurden in 5 ccm Äther mit 1.5 Mol *Phthalmonpersäure* 15 Min. bei 20° umgesetzt. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung erhielt man gelbe Kristalle aus Äther, Schmp. 105–106° (Zers.). Die IR- und UV-Spektren waren identisch mit denen von X.

*Katalytische Hydrierung von VI:* 14 mg VI wurden in Methanol mit Palladium auf Bariumsulfat (5%) hydriert. Das Hydrierungsprodukt war gaschromatographisch nicht zu unterscheiden von *6-Methylmercapto-n-tridecan*, das auf eindeutigem Wege dargestellt wurde.

*Ozonisierung von VI:* 10 mg VI wurden in Essigester ozonisiert. Nach hydrolytischer Spaltung des Ozonids wurde der saure Anteil mit *Diazomethan* versetzt. Das Reaktionsprodukt enthielt nach dem UV-Spektrum einen Diinsäureester.

*Synthese von VII:* 100 mg *Bithienyl-vinylacetylen* (IX) wurden mit 130 mg *N-Methylformanilid* und 140 mg Phosphoroxchlorid 20 Min. auf 60° erwärmt. Nach dem Erkalten hydrolysierte man mit Natriumacetat-Lösung, nahm in Äther auf und reduzierte den Eindampfdruckstand in Methanol mit Natriumborant. Der erhaltene Alkohol wurde chromatographisch gereinigt und die aus Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Kristalle mit *Acetanhydrid* verestert. Das Acetat chromatographierte man an  $\text{SiO}_2$ . Mit Petroläther/Äther (30:1) erhielt man Fraktionen, die aus Petroläther kristallisierten, Schmp. 53°, identisch mit natürlichem VII.