

FERDINAND BOHLMANN und KÄTHE-MARIE KLEINE

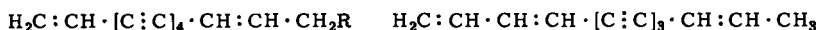
Polyacetylenverbindungen, LVII¹⁾

Über zwei neue Polyinacetate

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 19. November 1963)

Aus einer *Bidens*-Art wird neben bereits bekannten Verbindungen ein Endiindrien-acetat isoliert und in seiner Struktur aufgeklärt. Aus *Matricaria oreades* Boiss. läßt sich ein Triindien-diacetat isolieren, das biogenetisch interessant ist.

Die Untersuchung verschiedener *Bidens*-Arten hat ergeben, daß hier vor allem das En-tetraen-enol II bzw. das Acetat III sehr verbreitet ist²⁾. Daneben findet man jedoch auch mehrere wasserstoffreichere Polyine. Die oberirdischen Teile von *Bidens ferulaefolius* DC. enthalten die Verbindungen I—V sowie ein weiteres Acetat, das bisher noch nicht in reiner Form isoliert worden ist. J. JENSEN und N. A. SÖRENSEN³⁾ haben jedoch bereits eine Fraktion erhalten, die offensichtlich die gleiche Substanz enthält.

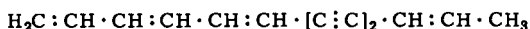


I: R = H

IV

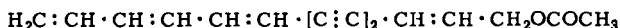
II: R = OH

III: R = OCOCH₃



V

Nach mehrfacher Rechromatographie gelingt schließlich die Abtrennung von III, und man erhält aus Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 31° mit UV-Maxima bei 356, 330, 312, 274, 262 m μ , die das Vorliegen eines En-diiindrien-Chromophors anzeigen. Das IR-Spektrum zeigt eine C=C-Bande, sowie die Anwesenheit einer O-Acetylgruppe, eines konjugierten Doppelbindungssystems und einer Vinylbindung. Das NMR-Spektrum zeigt, daß eine —CH₂—OAc-Gruppierung vorliegt und außerdem noch 9 olefinische Protonen, so daß nur die Struktur VI für das Acetat in Betracht kommt:



VI

Die Gattung *Matricaria* L. ist von N. A. SÖRENSEN^{4,5)} bereits eingehend untersucht worden. Jedoch wurde meistens nur die Wasserdampfdestillation zur Isolierung heran-

1) LVI. Mitteil.: F. BOHLMANN, C. ARNDT, H. BORNOWSKI, K.-M. KLEINE und P. HERBST, Chem. Ber. **97**, 1179 [1964], vorstehend.

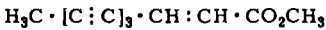
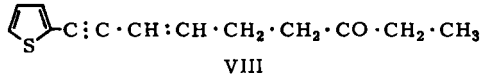
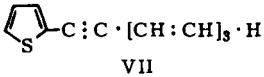
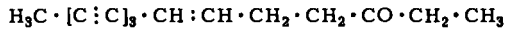
2) F. BOHLMANN, C. ARNDT, H. BORNOWSKI und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. **95**, 1315 [1962].

3) Acta chem. scand. **15**, 1895 [1961].

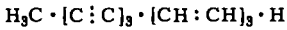
4) Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 98.

5) J. SÖRENSEN, T. BRUUN, D. HOLME und N. A. SÖRENSEN, Acta chem. scand. **8**, 26 [1954].

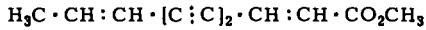
gezogen, so daß mit einer unvollständigen Erfassung der Inhaltsstoffe zu rechnen ist. Da in dieser Gattung zwei gänzlich verschiedene Gruppen zusammengefaßt sind⁵⁾, schien eine genauere Untersuchung einzelner Vertreter notwendig zu sein. Nahe verwandt mit der gut untersuchten *Matricaria inodora* L.⁵⁾ ist *Matricaria oreades* Boiss. Die Inhaltsstoffe der Wurzeln sind die gleichen wie bei *Matricaria inodora* L. Man erhält die Polyine VII–XIV, die alle auch von N. A. SÖRENSEN^{4,5)} aus *Matricaria inodora* L. isoliert wurden.

IX: *cis*X: *trans*

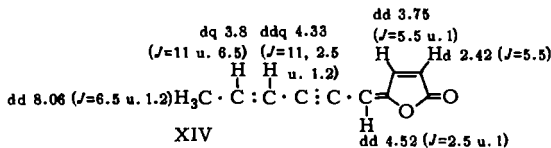
XI



XII

*cis*

XIII

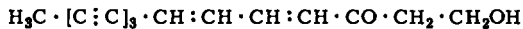
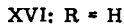
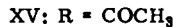
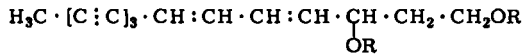
cis

Die oberirdischen Teile von *Matricaria oreades* Boiss. enthalten ebenfalls X, XII, XIII und als Hauptverbindung das Matricarialacton (XIV). Die *cis*-Konfiguration der endständigen C=C-Bindung wird durch das NMR-Spektrum sichergestellt. Das sehr komplizierte olefinische Gebiet wird durch Doppelresonanz sehr viel klarer. Bei Einstrahlung von $\omega_2 - \omega_1$ auf das CH₃-Signal wird das Signal bei 4.33 zu einem Doppeldublett. In gleicher Weise läßt sich bei Einstrahlung von $\omega_1 - \omega_2$ auf das Signal bei 2.42 zeigen, daß das Proton, das diesem Signal entspricht, mit dem Proton, das bei 3.75 ein Doppeldublett zeigt, koppelt. Offen ist noch die Frage der Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung.

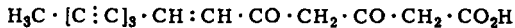
Die polaren Anteile der Chromatographie der oberirdischen Teile ergeben schließlich eine weitere Verbindung mit dem typischen UV-Spektrum eines Triindiens. Die bei 60° schmelzende Verbindung ist optisch aktiv und zeigt sehr hohe Drehwerte. Das IR-Spektrum läßt lediglich das Vorliegen einer O-Acetyl-Gruppe und von C≡C-Bindungen sowie eines *trans,trans*-Diens erkennen. Der hohe Drehwert deutet darauf hin, daß die O-Acetylgruppe direkt am chromophoren System steht. Diese Annahme läßt sich leicht durch folgende Reaktionen sicherstellen. Nach Verseifung ergibt das Reaktionsprodukt (XVI) glatt mit Mangandioxyd ein Keton (XVII) mit dem typischen UV-Spektrum eines Triin-dienons. Die Analyse des Naturstoffs liefert die Summenformel C₁₈H₁₈O₄, so daß das Vorliegen eines Diacetats angenommen werden muß. Das NMR-Spektrum erlaubt schließlich eindeutig die Struktur XV für das Triindien aufzustellen. Bei ca. 8.0 findet man drei dicht beieinander liegende Methylsingulets,

die den beiden Acetoxygruppen und der Acetylenmethylgruppe zuzuordnen sind. Das Triplett bei 5.9 (2) ist charakteristisch für die $-\text{CH}_2\text{OAc}$ -Gruppe. Ein Quartett bei 4.66 (1) muß der Gruppierung $-\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OAc}}{\text{C}}}-\text{C}-$ zugeordnet werden. Das Quartett kommt

durch Überlagerung eines in Dubletts aufgespaltenen Triplets zustande, wobei die beiden Kopplungskonstanten gleich sind. Die vier olefinischen Protonen geben ein kompliziertes ABCD-Multiplett bei 3–4.1 (4), während die noch fehlende CH_2 -Gruppe als Multiplett bei ca. 7.9 zu erkennen ist.



Damit liegt in dem Diacetat XV eine C_{14} -Kette vor, deren biogenetische Beziehung zu vielen anderen Polyinen des Tribus *Anthemideae* L. offensichtlich ist. Als Vorstufe von XV ist die Ketosäure XVIII zu diskutieren, von der aus praktisch alle anderen Polyine auf biogenetisch leicht möglichen Wegen entstehen könnten.



Das stets gleichzeitige Vorkommen von C_{10} -Estern läßt vermuten, daß diese evtl. aus XVIII durch Abbau gebildet werden. Versuche mit radioaktiv markierten Verbindungen werden hier zweifellos Klarheit bringen.

Dem ERP-SONDERVERMÖGEN und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im Beckman DK1 in Äther und die IR-Spektren im Beckman IR 4 bzw. IR 9 in CCl_4 gemessen. Die NMR-Spektren wurden in CDCl_3 bzw. CCl_4 im Varian DP 60 mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Die Schmp. bestimmte man mit dem Leitz-Heiztischmikroskop. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS.

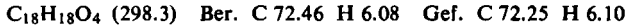
Isolierung der Polyine aus Bidens ferulaefolius DC.: 1.5 kg oberirdische Teile extrahierte man mit Äther/Petroläther (1:1), chromatographierte den erhaltenen Extrakt zunächst grob an SiO_2 und erhielt schließlich nach mehrfacher Rechromatographie an Al_2O_3 ca. 0.5 mg I, 2.5 mg IV, 90 mg V, 20 mg III und 5 mg II. Zusammen mit III eluiert man ca. 50 mg VI, das nach mehrfacher Chromatographie aus Petroläther kristallin erhalten wurde, Schmp. 31° . $\lambda_{\text{max}} = 356, 329.5, 312, 274, 262 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 39800, 50000, 35800, 26000, 28900$). IR-Spektrum $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210, 2100; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3100, 1820, 920; $-\text{OAc}$ 1750, 1250/cm. NMR-Spektrum: olefin. H m 2.6–4.9 (9); $-\text{CH}_2\text{O}-$ d 5.37 (2) ($J = 5.5$); $-\text{OCOCH}_3$ s 7.94 (3).

Isolierung der Polyine aus Matricaria oreades Boiss.: 1 kg zerkleinerte Wurzeln extrahierte man mit Äther/Petroläther (1:1) und erhielt nach mehrfacher Chromatographie ca. 30 mg VII, 0.5 mg XII, 50 mg X, 5 mg IX, 20 mg XIII, 25 mg VIII, 25 mg XI und 20 mg XIV.

5 kg oberirdische Teile gaben nach Extraktion und mehrfacher Chromatographie ca. 40 mg *XII*, 20 mg *X*, 200 mg *XIII* und 2.5 g *XIV*. Mit Petroläther/Äther (10:1) erhielt man 50 mg *XV*, farblose Kristalle aus CCl_4 /Petroläther, Schmp. 60° . $\lambda_{\text{max}} = 347, 324, 304, 286, 266, 255 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 37900, 45800, 30600, 14800, 125000, 63000$). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2225; $-\text{OAc}$ 1750, 1250; *trans,trans*- $[\text{CH}=\text{CH}]_2-$ 990/cm.

$$[\alpha]_{20}^{\lambda} = \frac{578}{+211^\circ} \quad \frac{546}{+253^\circ} \quad \frac{436}{+584^\circ} \quad \frac{405 \text{ m}\mu}{+835^\circ} \quad (c = 1.6, \text{ in Äther})$$

(gemessen im Leitz LEP1)



10 mg *XV* wurden in 5 ccm Methanol mit 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das *Diol XVI* gab farblose Kristalle aus CCl_4 , Schmp. 69.5° , $\lambda_{\text{max}} = 346.5, 324, 304, 286.5, 266.5, 256 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 32600, 40000, 26300, 13700, 109000, 52500$). IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3620, 3300; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2220; $-\text{[CH}=\text{CH]}_2-$ 1630, 1580, 990/cm.

5 mg *XVI* rührte man in Äther 1 Stde. mit 100 mg MnO_2 . Das erhaltene Keton zeigte Maxima bei 363, 338, 315, 282 und 270 m μ . IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; $-\text{[CH}=\text{CH]}_2-\text{CO}$ 1670, 1600, 990/cm.