

FERDINAND BOHLMANN, HANS BORNOWSKI
und KÄTHE-MARIE KLEINE

Polyacetylenverbindungen, LXIII¹⁾

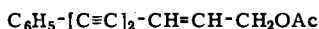
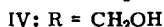
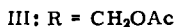
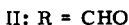
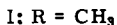
Über neue Polyine aus dem Tribus *Heliantheae*

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

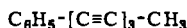
(Eingegangen am 20. Februar 1964)

Die genaue Untersuchung der Inhaltsstoffe aus *Bidens pilosus* L. ergibt zwei neue Polyine, deren Struktur geklärt und durch Synthese gesichert wird. Weiterhin wird 2-Acetyl-thiophen isoliert. Eine brasilianische *Iso stigma*-Art enthält Hydroxy-Centaur X₄, das bisher nicht bekannt war.

Die Chromatographie des Extraktes von *Bidens pilosus* L. ergibt, daß die Wurzeln die bereits aus *Bidens tripartitus* L.²⁾ isolierten Polyine I–V enthalten.



V



VI



VII

Die oberirdischen Teile ergeben nach sorgfältiger chromatographischer Auftrennung des Extraktes neben Spuren VII als Hauptinhaltsstoff das Phenylheptatriin (VI), das bereits aus *Coreopsis*-Arten isoliert worden ist³⁾. Die etwas polaren Fraktionen enthalten in kleiner Menge eine Verbindung, bei der es sich nach dem IR-Spektrum um ein α -Thiophenketon handelt, das keine Dreifach- oder Doppelbindung enthält. Das UV-Spektrum zeigt das für α -Acyl-thiophene charakteristische Doppelmaximum bei 276 und 256 m μ . Das NMR-Spektrum⁴⁾ ergibt eindeutig, daß es sich überraschenderweise um 2-Acetyl-thiophen (VIII) handelt. Neben dem Methylsingulett bei 7.52 τ (3) findet man nur die charakteristischen Multipletts für die drei Thiophenprotonen bei 2.2–2.4 (2) und 2.7–2.9 τ (1). Das IR-Spektrum stimmt mit dem von authentischem Material überein, so daß das Vorkommen eines derartigen einfachen Thiophenderivates gesichert ist. Obwohl bereits zahlreiche Thiophenderivate aus Compositen isoliert worden sind, ist bisher niemals eine so einfache Verbindung aufgefunden worden. Alle bisher isolierten Thiophenderivate stehen in enger biogenetischer Beziehung zu

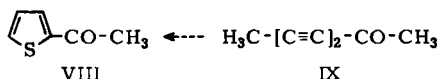
¹⁾ LXII. Mitteil.: F. BOHLMANN, K.-M. KLEINE und C. ARNDT, Chem. Ber. 97, 2125 [1964], vorstehend.

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

³⁾ J. SÖRENSEN und N. A. SÖRENSEN, Acta chem. scand. 12, 765 [1958].

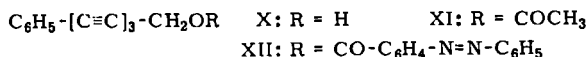
⁴⁾ Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian DP 60 in CCl₄ mit TMS als innerem Standard aufgenommen. In Klammern sind die elektronisch integrierten Protonenzahlen angegeben.

bekanntem Polyinen; eine dem Acetylthiophen entsprechende Verbindung ist jedoch bisher unbekannt. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen müßte es sich dabei um das Keton IX handeln:

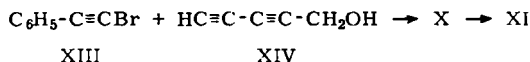


Es bleibt zu prüfen, ob VIII aus Acetateinheiten aufgebaut wird und ob dabei der Biogeneseweg über eine C_8 -Verbindung verläuft, wobei anschließend die endständigen C-Atome eliminiert werden.

Im Anschluß an VIII ergibt die Chromatographie des Extraktes zunächst ein Acetat und schließlich einen Alkohol, beide mit dem typischen UV-Spektrum eines Phenyltriins. Die Vermutung, daß es sich dabei um Abkömmlinge von VI handelt, wird durch C,H-Analyse, IR- und NMR-Spektren bestätigt. Das Carbinol zeigt im NMR-Spektrum das zu erwartende Signal für die Gruppierung $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ bei 5.67τ (2) und außerdem nur noch das typische Multipllett für 5 Phenylprotonen bei $2.4-2.8 \tau$. Auch das NMR-Spektrum des gut kristallisierenden Azobenzolcarbonsäureesters zeigt die zu erwartenden Signale, so daß den Naturstoffen die Konstitutionen X und XI zukommen müssen.



Durch Synthese von X und XI wird diese Zuordnung nochmals bestätigt. Nach der Methode von W. CHODKIEWICZ⁵⁾ erhält man aus Phenyläthynylbromid (XIII) und Pentadiin-(2.4)-ol-(I) (XIV) in guter Ausbeute das Carbinol X, das aus Tetrachlorkohlenstoff kristallisiert. Die Acetylierung von X mit Acetanhydrid gibt das ebenfalls kristallisierende Acetat XI. Die beiden Syntheseprodukte sind mit den Naturstoffen identisch.

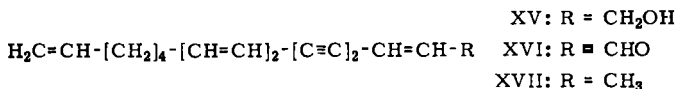


Die Untersuchung der Wurzeln von *Isostigma peucedanifolium* Less.⁶⁾ ergibt zunächst einen En-diin-Kohlenwasserstoff und als polare Verbindung mit dem gleichen chromophoren System einen Alkohol, der aus Petroläther kristallisiert. Das IR-Spektrum zeigt die Anwesenheit einer Vinylgruppe sowie einer *trans*-Äthylen- und einer *trans.trans*-Dien-Gruppierung neben Dreifachbindungen und einer OH-Gruppe. Die Hydroxylgruppe steht allylständig, denn mit Mangandioxyd erhält man einen Aldehyd, dessen UV- und IR-Spektrum das chromophore System eines Dien-diin-en-als erkennen läßt. Die katalytische Hydrierung liefert n-Heptadecanol-(1), wie durch gaschromatographischen Vergleich des Acetats mit einem authentischen Präparat sichergestellt werden kann. Die C,H-Analyse gibt auf $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$ stimmende Werte. Das NMR-Spektrum schließlich erlaubt, unter Berücksichtigung der übrigen Daten, eindeutig die Struktur XV für den neuen Naturstoff aufzustellen. Ein Multipllett von $3.3-5.3 \tau$, das 9 Protonen entspricht, ist den olefinischen Protonen zuzuordnen. Das Doppeldublett bei 5.83τ (2) ist typisch für die Gruppierung $=\dot{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OH}$, während

⁵⁾ Ann. Chimie 1957, 819.

⁶⁾ Wir danken Frau Dr. G. BARROSO, Rio de Janeiro, für die Pflanzenprobe.

ein Multipllett bei 7.7–8.1 τ (4) zwei Methylengruppen in Nachbarschaft zu Doppelbindungen zugeordnet werden muß. Im Multipllett bei 8.4–8.75 τ sind offenbar die Signale für zwei weitere CH_2 -Gruppen, die neben gesättigten C-Atomen stehen, und ein OH-Proton zu finden. Demnach ist XV das Hydroxyderivat des lange bekannten *Centaur X*₄ (XVII), das bisher nur in *Centaurea*-Arten aufgefunden wurde^{7) *}. Der nur in sehr geringer Menge isolierte Kohlenwasserstoff könnte evtl. *Centaur X*₄ (XVII) sein.



Wie weit eine Verwandtschaft zwischen der Gattung *Isostigma* Less. und *Centaurea* L. besteht, ist vorläufig ungeklärt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem ERP-SONDERVERMÖGEN danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden in Äther mit dem BECKMAN DK 1 und die IR-Spektren in CCl_4 mit dem BECKMAN IR 4 gemessen. Für die Chromatographien verwandte man Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II). Die zerkleinerten Pflanzenteile wurden mit Äther/Petroläther (1:1) extrahiert. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS. Herrn Dr. C. ARNDT danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Isolierung der Polyine aus Bidens pilosus L.: 5 kg oberirdische Teile von *Bidens pilosus* L. ergaben einen Extrakt, aus dem der größte Teil der Pflanzenfette mit Methanol ausgefällt wurde. Man erhielt 4.1 g Öl, die an Al_2O_3 chromatographiert wurden. Petroläther eluierte das bekannte *Pentain-en VII* und anschließend *VI*. Die nächsten mit Petroläther/10% Äther eluierten Fraktionen enthielten in geringer Menge ein *O*-Acetat (XI) und eine Carbonylverbindung (VIII), die auch durch mehrfache Rechromatographie nicht völlig getrennt werden konnten. Die vereinigten Fraktionen wurden mit 1-proz. Kalilauge 10 Min. in der Wärme verseift und chromatographiert. Die mit Petroläther/10% Äther erhaltene Verbindung (VIII)

zeigte ein UV-Spektrum mit Maxima bei 276, 256 $m\mu$. IR-Spektrum: >CO 1680; $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \end{array} \text{CO}$ — 1530; $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \end{array}$ 862/cm; NMR-Spektrum: $-\text{CO}-\text{CH}_3$ s 7.52 (3); $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \end{array}$ m 2.89–2.74 (1);

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \end{array}$ m 2.37–2.20 τ (2). Aus den polarsten Fraktionen der Rohchromatographie erhielt man einen Alkohol (X) mit UV-Maxima bei 332, 309.5, 291, 273.5, 251, 238 $m\mu$, der auch nach mehrfacher Rechromatographie nicht kristallisierte. Der Alkohol wurde deshalb in den *Azobenzolcarbonsäureester XII* übergeführt, der aus Petroläther/Äther kristallisierte. Schmp. 123°; UV-Spektrum: λ_{\max} 333.5, 312, 292.5, 275, 251.5, 239.5 $m\mu$ ($\epsilon = 41000, 45500, 30700, 17600, 117000, 70700$). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1740/cm; NMR-Spektrum: $-\text{CH}_2-\text{O}$ s 4.96 (2); Aromat m 2.78–2.43 (8); m 2.18–1.78 τ (6).

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (388.4) Ber. C 80.40 H 4.16 Gef. C 80.12 H 4.32

Isolierung der Polyine aus den Wurzeln: 1 kg Wurzeln von *Bidens pilosus* L. ergaben einen Extrakt, aus dem wir nach Chromatographie die bekannten *Polyine I–V* isolierten.

*¹⁾ *Anm. b. d. Korr.*: Dies ist inzwischen durch Synthese sichergestellt.

⁷⁾ F. BOHLMANN, S. POSTULKA und J. RUHNKE, Chem. Ber. 91, 1642 [1958].

Synthese von 1-Phenylheptatriin-(1.3.5)-ol-(7) (X): Zu einer Lösung aus 0.5 ccm 50-proz. Äthylamin, 39 mg Kupfer(1)-chlorid und 13 mg Hydroxylamin-hydrochlorid tropfte man unter Rühren 200 mg Pentadiin-(2.4)-ol-(1) (XIV) in 10 ccm Methanol. Zu der so erhaltenen gelben Suspension tropfte man 450 mg Phenyläthynylbromid (XIII) und rührte 1 Stde. bei 40°. Der nach Aufarbeitung erhaltene Rückstand wurde chromatographiert. Der mit Petroläther/40% Äther eluierte Alkohol X kristallisierte aus CCl₄. Schmp. 66.5°. Ausb. 76% d. Th. UV-Spektrum: λ_{\max} 332, 310, 291, 274, 250.5, 238 m μ ($\epsilon = 20000, 28300, 21500, 11800, 148000, 70000$). IR-Spektrum: —OH 3630, 3400; —C \equiv C— 2200/cm. NMR-Spektrum: —OH δ 7.12 (1); —CH₂—O δ 5.67 (2); Ph- δ 2.83–2.46 τ (5). Der Misch-Schmp. des Azobenzolcarbonsäureesters mit dem von natürlichem X blieb ohne Depression, ebenso sind die UV- und IR-Spektren identisch.

C₁₃H₈O (180.2) Ber. C 86.64 H 4.48 Gef. C 86.07 H 4.45

1-Phenylheptatriin-(1.3.5)-ol-(7)-acetat (XI): X gab mit Acetanhydrid das Acetat XI. Lange blaßgelbe Nadeln, die sich im Licht rasch blau färben. Schmp. 50° (aus Petroläther). UV-Spektrum: λ_{\max} 332.5, 310.5, 291.5, 275, 252, 240 m μ ($\epsilon = 14000, 20200, 15200, 7950, 135500, 65000$). IR-Spektrum: —C \equiv C— 2200; —OCOCH₃ 1770, 1220/cm.

C₁₅H₁₀O₂ (222.2) Ber. C 81.06 H 4.54 Gef. C 81.19 H 4.60

Isolierung der Polyine aus Isostigma peucedanifolium Less.: 20 g zerkleinerte, in Brasilien gesammelte Wurzeln ergaben einen Extrakt, der nach sorgfältiger Chromatographie mit Petroläther zunächst ca. 0.5 mg eines Kohlenwasserstoffs (evtl. XVII) mit UV-Maxima bei 336, 314, 295, 278, 265 und 249 m μ ergab. Petroläther/Äther (2:1) eluierte ca. 15 mg eines Alkohols (XV), der aus Petroläther kristallisierte, Schmp. 77–78°. λ_{\max} 336, 314, 294.5, 278.5, 265, 249 m μ ($\epsilon = 27200, 40500, 27100, 14600, 27500, 31000$). IR-Spektrum: —OH 3625; —C \equiv C— 2205, 2135; —CH=CH₂ 3080, 1845, 921; *trans*-CH=CH— 960; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 1640, 994/cm. NMR-Spektrum s. allg. Teil.

C₁₇H₂₀O (240.4) Ber. C 84.95 H 8.39 Gef. C 84.81 H 8.35

1 mg XV oxydierte man in Äther mit 50 mg MnO₂. Der nach Chromatographie erhaltene Aldehyd (XVI) zeigte UV-Maxima bei 369, 343, 318 m μ . IR-Spektrum: —CHO 2750, 1700, 1118; —C \equiv C— 2200; *trans*-CH=CH—C=O 1605, 955; *trans.trans*-[CH=CH]₂— 1640, 985; —CH=CH₂ 3080, 916/cm.

2 mg XV hydrierte man mit Pd/BaSO₄ (5-proz.) und acetylierte das Hydrierungsprodukt mit Acetanhydrid. Das erhaltene Acetat war gaschromatographisch identisch mit *n*-Heptadecanol-(1)-acetat (Beckman GC, Säule 70007, 220°/20 psi H₂).