

FERDINAND BOHLMANN, HANS BORNOWSKI und SIGFRID KÖHN

Polyacetylenverbindungen, LXIV¹⁾Die Polyine der Gattung *Cosmos*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 16. April 1964)

Die Untersuchung der Inhaltsstoffe der Gattung *Cosmos* ergibt zwei neue Polyine sowie weitere, bereits bekannte Verbindungen, die eine nahe Verwandtschaft mit der Gattung *Bidens* erkennen lassen.

Schon vor längerer Zeit haben J. SÖRENSEN und N. A. SÖRENSEN²⁾ festgestellt, daß die oberirdischen Teile von *Cosmos bipinnatus* Cav. das Tetraen Cosmen (I) enthalten; Acetylenverbindungen wurden nicht isoliert. Da die Gattung *Cosmos* botanisch eng mit der Gattung *Bidens* verwandt ist, schien eine Untersuchung einiger Arten dieser Gattung notwendig, um zu überprüfen, ob die chemischen Inhaltsstoffe vielleicht doch Beziehungen zur Gattung *Bidens* erkennen lassen. Wir haben je zwei rotblühende und gelbblühende Arten genauer untersucht. Aus den Wurzeln von *Cosmos bipinnatus* Cav. und *Cosmos caudatus* H. B. K. konnten keine Acetylenverbindungen isoliert werden. Die oberirdischen Teile dieser beiden rotblühenden Arten enthalten Cosmen (I).

Die Wurzeln der gelbblühenden Arten, *Cosmos sulphureus* Cav. und *Cosmos hybridus* Klondyke, enthalten dagegen mehrere Polyine. Nach sorgfältiger, mehrfacher Chromatographie erhält man die Kohlenwasserstoffe II und III, während die polarerer Fraktionen zwei offensichtlich noch nicht bekannte Polyine enthalten. Eine relativ wenig polare Substanz läßt sich aus Petroläther kristallin erhalten. Der Typ des UV-Spektrums mit Banden bei 387.5, 359 und 334 m μ ist noch nicht beobachtet worden. Das IR-Spektrum läßt die Anwesenheit einer Aldehydgruppe, mehrerer C \equiv C-Bindungen, einer *trans*-Äthylengruppe sowie des Systems \equiv C—CH=CH—CH=CH₂ erkennen. Zur Klärung des Chromophors haben wir den Aldehyd mit Boranat reduziert. Man erhält einen Alkohol mit dem typischen UV-Spektrum eines En-triindiens, so daß dem Aldehyd die Struktur IV zukommen muß. Der erhaltene Alkohol gibt nach Hydrierung n-Tridecanol, wie durch gaschromatographischen Vergleich mit einem authentischen Präparat sichergestellt werden kann. Den Alkohol (V) findet man auch in den polaren Anteilen des Wurzelextraktes. Das Acetat von V haben wir bereits früher synthetisch dargestellt³⁾. Das Acetat mit einer *cis*-Doppelbindung haben J. SÖRENSEN und N. A. SÖRENSEN⁴⁾ aus *Carlina vulgaris* L. isoliert. Die Acetylierung von V ergibt das Acetat VI, identisch mit dem Syntheseprodukt³⁾. Damit sind

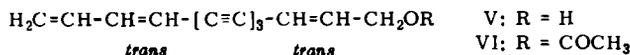
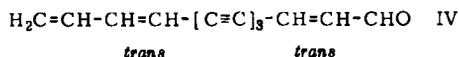
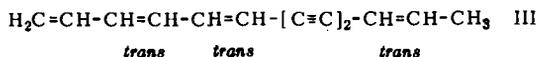
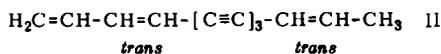
¹⁾ LXIII. Mitteil.: F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 97, 2135 [1964].

²⁾ Acta chem. scand. 8, 284 [1954].

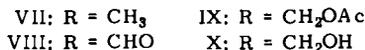
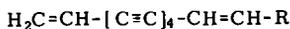
³⁾ F. BOHLMANN und E. INHOFFEN, Chem. Ber. 89, 21 [1956].

⁴⁾ Acta chem. scand. 8, 1763 [1954].

die Strukturen eindeutig gesichert.

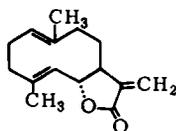


Die Wurzeln von *Cosmos diversifolius* Otto enthalten andere Polyine. Neben sehr kleinen Mengen des weitverbreiteten Kohlenwasserstoffs VII isoliert man seine Sauerstoff-Derivate VIII—X.

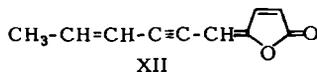


II, III und VII—X kommen auch in verschiedenen *Bidens*-Arten vor⁵⁾, so daß die gelbblühenden *Cosmos*-Arten auch von der chemischen Seite eine enge Beziehung zur Nachbargattung erkennen lassen.

Die oberirdischen Teile von *Cosmos sulphureus* Cav. und *Cosmos hybridus* Klondyke enthalten kein Cosmen, sondern weitere, neue Verbindungen. Die Mengen haben jedoch nicht ausgereicht, um die Strukturen zu klären. Es handelt sich um ein *O*-Acetat und ein nicht konjugiertes Keton, die beide das gleiche, bisher noch nicht beobachtete UV-Spektrum mit Maxima bei 337 und 316 m μ aufweisen. Daneben isoliert man in größerer Menge ein Sesquiterpenlacton. IR-, UV- und NMR-Spektrum deuten auf das Vorliegen eines bicyclischen Lactons mit drei Doppelbindungen hin. Alle Daten sind mit der Struktur des Costunolids (XI)⁶⁾ vereinbar. Durch Vergleich mit einem authentischen Präparat⁷⁾ läßt sich die Identität eindeutig sichern.



XI



XII

XI ist bisher nur aus einer *Artemisia*-Art sowie aus einer *Saussurea*-Art isoliert worden. Schließlich läßt sich aus den zuletzt genannten *Cosmos*-Arten noch eine kleine Menge Matricarialacton (XII) isolieren.

⁵⁾ F. BOHLMANN, C. ARNDT, H. BORNOWSKI und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. **95**, 1315 [1962].

⁶⁾ A. SOMASEKAR RAO, G. R. KELKAR und S. C. BHATTACHARYYA, Tetrahedron [London] **9**, 275 [1960].

⁷⁾ Herrn Prof. BHATTACHARYYA danken wir für das Präparat.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem ERP-SONDERVERMÖGEN danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman DK 1 in Äther und die IR-Spektren mit dem Beckman IR 4 in CCl_4 gemessen. Für die Chromatographien verwandte man Al_2O_3 schwach sauer (Akt.-St. II). Die zerkleinerten Pflanzenteile wurden stets 2mal mit Äther/Petroläther (1:1) kalt extrahiert.

Isolierung der Polyine aus Cosmos sulphureus Cav.: Der Extrakt aus 200 g Wurzeln ergab nach mehrfacher Rechromatographie mit Petroläther eine Spur II und anschließend ca. 1 mg III. Mit Petroläther/2% Äther erhielt man Fraktionen, die aus Petroläther ca. 5 mg IV ergaben; Zers.-P. 92°. λ_{max} 387.5, 359, 334, 306, 290.5, 271, 263.5, 250 $\mu\mu$ ($\epsilon = 18500, 24500, 21500, 42200, 42700, 41700, 37600, 31800$); IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200, 2160, 2100; $-\text{CHO}$ 2710, 1700; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 945; $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 920, 997/cm.

2 mg IV reduzierte man in 5 ccm Methanol mit 20 mg Natriumborant zum Alkohol V, der mit Pd/BaSO₄ in Äther hydriert und anschließend mit Acetanhydrid acetyliert wurde. Der erhaltene Ester war gaschromatographisch identisch mit *n*-Tridecanol-(1)-acetat.

Mit Petroläther/20% Äther eluierte man eine Fraktion, die aus Äther/Petroläther 2 mg V ergab, Zers. ohne Schmelzen bei 100°, identisch mit dem Reduktionsprodukt von IV. λ_{max} 367, 353, 342, 328, 319, 309, 299, 287, 271.5 $\mu\mu$. IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; $-\text{OH}$ 3630; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$ 945; $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 920, 995/cm.

2 mg V überführte man mit Acetanhydrid in den Ester VI, der mit einem früher dargestellten Acetat³⁾ identisch war.

Der Extrakt aus 5 kg oberirdischen Teilen ergab nach mehrfacher Chromatographie mit Petroläther/3% Äther nach Kristallisation aus Petroläther 0.6 g XI, Schmp. 108°, nach UV-, IR- und NMR-Spektren identisch mit einem authent. Präparat^{6,7)}. NMR-Spektrum (gemessen mit dem Varian A 60 in CCl_4 mit TMS als innerem Standard):

CH_3- d 8.60 τ ($J = 1$); CH_3- d 8.35 τ ($J = 1.2$); $-\text{CH}_2-$ m 7.3--8.2 τ (8); $\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ dd 5.65 τ ($J = 6$ und 10) (1); $=\text{CH}-$ m 5.35 τ (1) und m 5.20 τ (1); $=\text{CH}_2$ d 4.58 τ ($J = 3$) (1), d 3.95 τ ($J = 3$) (1).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (232.3) Ber. C 77.55 H 8.68 Gef. C 77.65 H 8.73

Anschließend an XI eluierte man ca. 3 mg XII. Mit 5–15% Ätherzusatz konnten sehr kleine Mengen von zwei weiteren Acetylenverbindungen isoliert werden, bei denen es sich um ein Keton und ein *O*-Acetat handelt. *Keton*: λ_{max} 337, 316 $\mu\mu$; IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2180; CO 1730; *trans.trans* $-\text{[CH}=\text{CH]}_2-$ 980/cm. *O*-Acetat: λ_{max} 338, 316 $\mu\mu$; IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2180; $-\text{OAc}$ 1750, 1250; *trans.trans* $-\text{[CH}=\text{CH]}_2-$ 980/cm.

Die Untersuchung von 200 g Wurzeln, sowie 5 kg oberirdischen Teilen von *Cosmos hybridus* Klondyke ergab die gleichen Verbindungen wie aus *Cosmos sulphureus* Cav.

Isolierung der Polyine aus den Wurzeln von Cosmos diversifolius Otto: Der Extrakt aus 200 g Wurzeln ergab nach mehrfacher Chromatographie 0.1 mg VII, 1 mg VIII, 2 mg IX und 5 mg X.

Untersuchung von Cosmos bipinnatus Cav. und C. caudatus H. B. K.: Der Extrakt aus je 200 g Wurzeln ergab keine Acetylenverbindungen, während die oberirdischen Teile *Cosmen* (I) enthielten.

Die Identifizierung der hier nicht näher charakterisierten, bereits bekannten Verbindungen geschah an Hand der UV- und IR-Spektren und soweit möglich am Schmelzverhalten.