

FERDINAND BOHLMANN, KÄTHE-MARIE KLEINE und
HANS BORNOWSKI

Polyacetylenverbindungen, LXX¹⁾

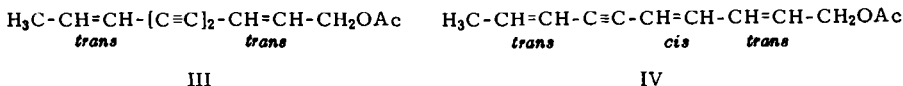
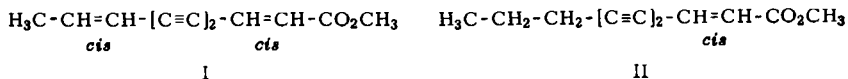
Die Acetylenverbindungen der Gattung *Grindelia* W.

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

(Eingegangen am 1. August 1964)

In der Gattung *Grindelia* W. findet man neben dem im Tribus *Astereae* weit verbreiteten Matricarianolacetat und dem Matricariaester drei neue Acetylenverbindungen, deren Struktur sichergestellt wird.

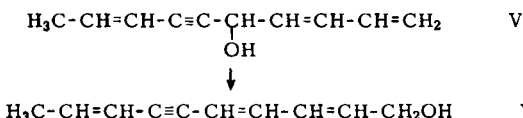
Neben Matricariaester (I) und Lachnophyllumester (II) findet man im Tribus *Astereae* häufig das Matricarianolacetat (III).



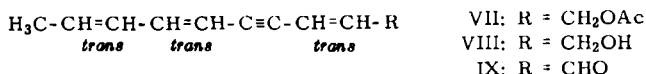
Die Untersuchung einiger *Grindelia*-Arten zeigt jedoch, daß hier nur wenig I und III zu finden ist. Dagegen isoliert man ein neues Acetat mit UV-Maxima bei 307 und 290 m μ , einen Alkohol mit gleichen UV-Maxima sowie einen Aldehyd. Die Verseifung des Acetats ergibt einen mit dem Naturstoff identischen Alkohol, während die Mangan-dioxyd-Oxydation des Alkohols einen Aldehyd liefert, der wiederum mit dem in der Natur vorkommenden übereinstimmt. Somit beschränkt sich die Strukturklärung auf eine Substanz. Die C,H-Analyse gibt für den kristallisierten Alkohol auf C₁₀H₁₂O stimmende Werte, und das IR-Spektrum deutet zusammen mit dem UV-Spektrum auf das Vorliegen eines En-in-dien-Chromophors. Eine derartige Verbindung, allerdings mit einer *cis*-Doppelbindung (IV), erwähnt bereits N. A. SÖRENSEN²⁾. Es ist daher naheliegend, daß es sich bei unserem Acetat um das entsprechende *trans*-Isomere handelt. Durch Synthese läßt sich aber zeigen, daß der Naturstoff nicht mit *trans*-IV identisch ist. Die Grignard-Verbindung von *trans*-Penten-(3)-in-(1) ergibt mit Pentadien-(2,4)-al-(1) das Carbinol V, das nach Allylumlagerung den kristallinen Alkohol VI liefert, der nach Schmp. und IR-Spektrum deutlich verschieden vom Naturstoff ist.

¹⁾ LXIX. Mittell.: F. BOHLMANN, C. ARNDT, K.-M. KLEINE und H. BORNOWSKI, Chem. Ber. **98**, 155 [1965].

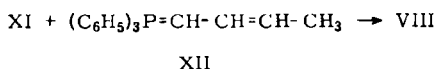
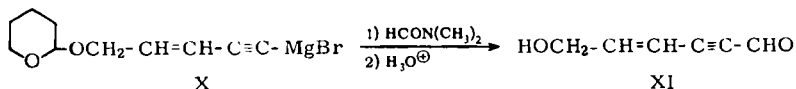
²⁾ Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 98.



Die NMR-Spektren vom natürlichen Alkohol und von VI geben eindeutig Klarheit über die Struktur des Naturstoffs. Während die Methylgruppe in VI ein einfaches Doppeldublett bei 8.2 τ zeigt, ist das Signal der CH₃-Gruppe im Naturstoff ein Multiplett, bedingt durch die Kopplung mit den Protonen der Dien-Gruppierung. Die Signale der olefinischen Protonen (6) sind, wie zu erwarten, komplizierte Multipletts. Auch im IR-Spektrum findet man charakteristische Unterschiede. Die C—O-Schwingung liegt im In-en-ol bei 1022/cm, während sie im In-dien-ol (VI) bei 1010/cm liegt. Nach den vorliegenden Ergebnissen müssen daher für die drei Naturstoffe die Strukturen VII, VIII und IX angenommen werden, die durch Synthese bestätigt werden.



Der Tetrahydropyranyläther X gibt bei der Grignard-Reaktion mit Dimethylformamid nach Hydrolyse den Hydroxyaldehyd XI, der mit dem Ylen XII den Alkohol VIII liefert. Das Syntheseprodukt ist identisch mit natürlichem Material.



Vom biogenetischen Standpunkt ist die Frage interessant, ob hier, wie in vielen anderen ähnlichen Fällen eine nachträgliche biochemische Hydrierung einer C \equiv C-Bindung in III zu VII führt, oder ob getrennte Biogenesewege in den Pflanzen beschritten werden.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman DK 1 in Äther, die IR-Spektren mit dem Beckman IR 4 oder IR 9 in CCl₄ bzw. CHCl₃ und die NMR-Spektren im Varian HR 100 in CCl₄ mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Für die Chromatographien verwandte man Al₂O₃ (schwach sauer, Akt.-St. II) und eluierte mit Petroläther (30–60°), dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS.

Isolierung der Acetylenverbindungen aus Grindelia robusta Nutt.: 5 kg oberirdische Teile wurden zerkleinert und mit Äther/Petroläther (1 : 3) kalt extrahiert. Den Extrakt befreite man durch Digerieren mit Methanol weitgehend von Fettanteilen und chromatographierte die löslichen Anteile. Nach mehrfacher Rechromatographie erhielt man ca. 500 mg VII neben 50 mg III, ca. 100 mg IX und etwa 600 mg VIII.

1.3 kg Wurzeln ergaben nach Extraktion und chromatographischer Auftrennung 10 mg *I*, 100 mg *VII*, 50 mg *III*, 20 mg *IX* und 10 mg *VIII*. Die gleichen Verbindungen isolierte man aus den Wurzeln von *Grindelia squarrosa* Dum., deren oberirdische Teile *VII*, *III*, *IX* und *VIII* enthalten.

Decatrien-(2.6.8)-in-(4)-ol-(1)-acetat (VII): Schmp. 62.5° (aus Petroläther), λ_{\max} 307, 290 m μ ($\epsilon = 34100, 37900$). IR-Spektrum: —OAc 1750, 1240; —C \equiv C— 2200; *trans.trans* —[CH=CH]₂— 986; —CH=CH— 955/cm. NMR-Spektrum: —OCOCH₃ s 8.00 τ (3); —CH₃ m 8.22 τ (3); —CH₂ dd 5.43 τ (2); —CH= m 3.2–4.3 τ (6).

20 mg *VII* wurden in 3 ccm Methanol mit 2 ccm 5-proz. *Kalilauge* 2 Min. auf 50° erwärmt. Nach chromatographischer Reinigung erhielt man 15 mg *VIII*, identisch mit natürlichem Material.

Decatrien-(2.6.8)-in-(4)-ol-(1) (VIII): Schmp. 56° (aus Petroläther), λ_{\max} 307, 290 m μ ($\epsilon = 34000, 37600$). IR-Spektrum: —OH 3620; —C \equiv C— 2200; *trans.trans* —[CH=CH]₂— 985; *trans* —CH=CH— 955/cm. NMR-Spektrum: —CH₃ m 8.20 τ (3); —OH 7.2 τ (1); —CH₂— dd 5.72 τ (2); —CH= m 3.0–4.3 τ (6).

C₁₀H₁₂O (148.2) Ber. C 81.05 H 8.16 Gef. C 80.84 H 8.20

10 mg *VIII* wurden in 10 ccm Äther mit 200 mg *MnO*₂ 2 Stdn. gerührt. Nach Chromatographie erhielt man *IX*.

Decatrien-(2.6.8)-in-(4)-al-(1) (IX): Schmp. 54° (aus Petroläther), λ_{\max} (342), 328 (232) m μ ($\epsilon = 31000, 32100, 11600$). IR-Spektrum: —CHO 2820, 2720, 1700; —C \equiv C— 2190; *trans.trans* —[CH=CH]₂— 986; *trans* —CH=CH— 958/cm. NMR-Spektrum: —CH₃ m 8.20 τ (3); —CH= m 3.2–4.4 τ (6); —CHO d 0.46 τ (1) (*J* = 6.5).

Decatrien-(2.4.8)-in-(6)-ol-(1) (VI): Zu einer Grignard-Lösung aus 1.3 g *trans-Penten-(3)-in-(1)* in 20 ccm absol. Äther gab man unter Rühren 1.5 g *Pentadien-(2.4)-al-(1)* in 5 ccm absol. Äther. Nach 60 Min. Rühren wurde mit verd. Schwefelsäure zersetzt und der Ätherextrakt in 50 ccm Dioxan und 10 ccm 2*n* H₂SO₄ 30 Min. auf 60° erwärmt. Nach Zugabe von Wasser nahm man erneut in Äther auf und chromatographierte das Reaktionsprodukt. Mit Petroläther/Äther (3:1) erhielt man das *Carbinol VI*, Schmp. 80.5° (aus Petroläther); Ausb. 30%; λ_{\max} 306.5, 290 m μ ($\epsilon = 34500, 38000$). IR-Spektrum: —OH 3630; —C \equiv C— 2200; *trans.trans* —[CH=CH]₂— 985; *trans* —CH=CH— 955/cm. NMR-Spektrum: —CH₃ dd 8.20 τ (3) (*J* = 6.5 und 1.8); —CH₂— d 5.71 τ (2) (*J* = 5.1); —OH s (breit) 7.6 τ (1).

C₁₀H₁₂O (148.2) Ber. C 81.05 H 8.16 Gef. C 80.92 H 8.25

Synthese von VIII: Zur Grignard-Verbindung aus 1.7 g *Penten-(2)-in-(4)-ol-(1)-tetrahydropyranyläther (X)* in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran gab man 2 g *Dimethylformamid* in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran. Nach 60 Min. Rühren wurde die Mischung auf 100 ccm 5-proz. Schwefelsäure gegossen und 12 Stdn. gerührt. Das ausgeätherte Reaktionsprodukt ergab nach chromatographischer Reinigung den kristallisierten *Hydroxyaldehyd XI*, Schmp. 39°, λ_{\max} (274), 263 m μ ($\epsilon = (10200, 11600)$); Ausb. 40%. IR-Spektrum: —OH 3630; —CHO 2820, 2720, 1670; —C \equiv C— 2190; —CH=CH— 1635, 955/cm.

C₆H₆O₂ (110.1) Ber. C 65.45 H 5.49 Gef. C 65.23 H 5.64

500 mg *XI* in 10 ccm absol. Äther gab man unter Rühren zum *Ylen XII*, hergestellt aus 2 g *Buten-(2)-yl-triphenyl-phosphoniumbromid*, suspendiert in 20 ccm absol. Äther, und der berechneten Menge Lithiumbutyl. Nach 1stdg. Rühren wurde abfiltriert und die Ätherphase mit verd. Schwefelsäure gewaschen. Der Eindampfrückstand ergab nach Chromatographie *VIII* (45%), das in allen Eigenschaften mit natürlichem Material übereinstimmte.