

FERDINAND BOHLMANN und KÄTHE-MARIE KLEINE

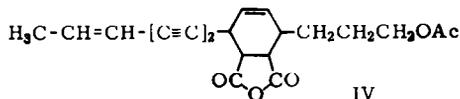
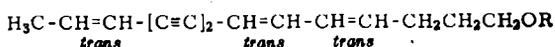
Polyacetylenverbindungen, LXXI¹⁾Über die Inhaltsstoffe von *Dahlia Merckii* Lehm.

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

(Eingegangen am 29. August 1964)

Die Untersuchung von *Dahlia Merckii* Lehm. ergibt neben bekannten Verbindungen fünf neue Acetylenverbindungen, deren Strukturen sichergestellt werden.

Die Gattung *Dahlia* Cav. ist zusammen mit den chemisch bereits gut untersuchten Gattungen *Coreopsis* L., *Bidens* L. und *Cosmos* Cav. botanisch im Subtribus *Coreopsidinae* des Tribus *Heliantheae* eingeordnet. Zur Klärung der verwandtschaftlichen Beziehungen haben wir *Dahlia Merckii* Lehm. genauer untersucht. Die Wurzeln enthalten neben dem in diesem Tribus weitverbreiteten Tetrain I den Alkohol II und das Acetat III. Das Acetat III haben wir bereits aus *Anthemis carpatica* Willd.²⁾ isoliert, jedoch reichte die verfügbare Menge nicht für eine völlige Klärung der Lage der Doppelbindungen. Offen war die Frage, ob die Diengruppierung oder die disubstituierte Doppelbindung am Kettenende steht. Bereits das NMR-Spektrum spricht nach unseren Erfahrungen bei den entsprechenden Isomeren aus *Grindelia*-Arten¹⁾ für die Struktur III. Zur endgültigen Klärung haben wir das Maleinsäureanhydrid-Addukt (IV) dargestellt, dessen NMR-Spektrum eindeutig die Struktur III erfordert, da nach wie vor die Methylgruppe als Doppeldublett erscheint.

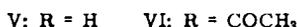


Das Acetat III haben wir auch aus den oberirdischen Teilen von *Cotula coronopifolia* L. und *Coreopsis coronata* Hook. isoliert. Die oberirdischen Teile von *Dahlia Merckii* Lehm. enthalten ebenfalls III und ein weiteres Acetat, sowie II und drei andere Alkohole. Nach zahllosen Säulen- und Dünnschichtchromatographien gelingt schließlich eine Auftrennung der Alkohole. Der nach II polarste Alkohol ist kristallin und identisch mit dem Verseifungsprodukt aus dem unpolaren Acetat. Das UV-Spektrum mit Maxima

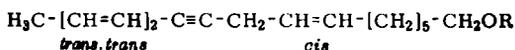
¹⁾ LXX. Mittteil.: F. BOHLMANN, K.-M. KLEINE und H. BORNOWSKI, Chem. Ber. **98**, 369 [1965].

²⁾ F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und C. ARNDT, Liebigs Ann. Chem. **668**, 51 [1963].

bei 337 und 315 $m\mu$ deutet auf das Vorliegen eines Dien-in-dien-Chromophors. Während das IR-Spektrum nur in hoher Konzentration eine $C\equiv C$ -Bande zeigt, ist das Vorliegen einer *trans.trans*-Dien-Gruppierung sofort zu erkennen. Das NMR-Spektrum bestätigt das Vorhandensein von 8 olefinischen Protonen. Darüber hinaus erkennt man das typische Signal einer Methylgruppe, die an der Diengruppe stehen muß¹⁾, sowie ein Triplett für eine CH_2O -Gruppe, ein Multiplett für die CH_2 -Gruppe neben einer Doppelbindung und ein weiteres Multiplett, das drei CH_2 -Gruppen zugeordnet werden muß. Demnach müssen dem Alkohol bzw. dem Acetat die Strukturen V und VI zukommen. Dementsprechend ergibt die katalytische Hydrierung und anschließende Acetylierung des Alkohols n-Hexadecanol-(1)-acetat, das gaschromatographisch identifiziert wird.



Die beiden restlichen öligen Alkohole sind nur sehr schwer zu reinigen. Erst nach Überführen in die Azobenzolcarbonsäureester läßt sich durch präparative Dünnschichtchromatographie eine Trennung der kristallinen Ester erreichen. Der unpolare Ester zeigt ein UV-Maximum bei 264 $m\mu$ und im IR-Spektrum das Vorliegen eines *trans.trans*-Diens sowie sehr schwache $C\equiv C$ -Banden. Das NMR-Spektrum zeigt, daß die Gruppierung $H_3C-[CH=CH]_2-C\equiv C-$ vorliegen muß, sowie eine CH_2 -Gruppe, die zwischen zwei ungesättigten Gruppierungen steht. Das als verbreitertes Dublett erscheinende Signal spricht nach Lage und Aufspaltung für die Gruppe $\equiv C-CH_2-CH=$. Das Gebiet der olefinischen Protonen läßt erkennen, daß neben den vier Protonen der Diengruppe zwei weitere vorhanden sein müssen. Weiterhin ist das Triplett einer CH_2O -Gruppierung sowie Multipletts für fünf weitere CH_2 -Gruppen zu sehen. Damit kommt für diese Verbindung nur die Struktur VII in Betracht, wobei die isolierte Doppelbindung *cis*-konfiguriert sein muß, da eine entsprechende IR-Bande für eine *trans*-Doppelbindung fehlt³⁾.

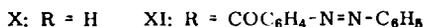
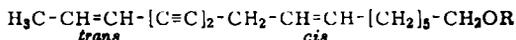


Die alkalische Verseifung des Esters VIII liefert neben VII das durch Isomerisierung entstandene Pentaen IX. Die katalytische Hydrierung und anschließende Acetylierung ergibt erwartungsgemäß n-Hexadecanol-(1)-acetat, wie durch Gaschromatographie gezeigt werden kann.

Der etwas polarere Ester wird nach mehrfacher Chromatographie weitgehend rein erhalten. Er zeigt im UV-Spektrum neben dem Azobenzolcarbonsäure-Maximum die typischen Banden eines Diin-ens bei 281, 265 und 251 $m\mu$. Das NMR-Spektrum läßt die Anwesenheit von 4 olefinischen Protonen erkennen sowie wiederum einer CH_2 -Gruppe, die zwischen zwei ungesättigten Systemen stehen muß. Eine Methylgruppe

³⁾ Die Zuordnung der *cis*-Bande bei 700/cm ist unsicher, da eine $-[CH_2]_n$ -Kettenschwingung vorhanden ist.

erscheint als klares Doppeldublett und wiederum erkennt man das CH₂O-Triplett und fünf weitere CH₂-Gruppen in einem Multipllett bei 7.8–8.7 τ. Im IR-Spektrum ist nur eine *trans*-disubstituierte C=C-Bindung zu erkennen³⁾, so daß die mit VII eng verwandte Struktur X im Naturstoff vorliegen muß.



Wiederum erfolgt bei der Verseifung Isomerisierung, so daß der Alkohol selbst nicht in reiner Form zu isolieren ist.

Das Auftreten mehrerer C₁₆-Verbindungen in den oberirdischen Teilen von *Dahlia Merckii* Lehm. ist bemerkenswert. Derartige Kettenlängen sind hier bisher nicht beobachtet worden.

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 in Äther im Beckman DK1, die IR-Spektren im Beckman IR9 in CCl₄ bzw. CHCl₃ und die NMR-Spektren in CCl₄ oder CDCl₃ im Varian A 60 aufgenommen. Für die Säulen-Chromatographien verwandte man Al₂O₃ (schwach sauer, Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie Kieselgel Merck HF 254. Bei den angegebenen Substanzmengen handelt es sich um UV-spektroskopisch ermittelte Werte. Die Gaschromatogramme wurden im Beckman GC2 mit Wasserstoff als Trägergas mit der Säule 70006 bei 220° und 30 psi ausgeführt. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Dahlia Merckii Lehm.: 1.7 kg zerkleinerte Wurzeln wurden 2mal mit ca. 2 l Äther/Petroläther 1:2 extrahiert und der Extrakt chromatographiert. Mit Petroläther eluierte man ca. 1 mg I, mit 5% Ätherzusatz ca. 5 mg III und mit Äther/Petroläther 1:1 ca. 100 mg II.

9 kg zerkleinerte oberirdische Teile wurden wie oben mit 10 l Äther/Petroläther extrahiert und der Extrakt wurde durch wiederholte Chromatographie in 5 Fraktionen zerlegt. Die Petrolätherfraktion enthielt ca. 30 mg *Cosmen*, die Fraktion mit 3% Ätherzusatz ca. 10 mg VI (Frakt. A) und mit 5% Äther ca. 10 mg III (B). Mit Petroläther/40% Äther eluierte man ein Gemisch von V, VII und X (C) und mit Petroläther/Äther 1:1 100 mg II (D).

Hexadeca-tetraen-(6.8.12.14)-in-(10)-ol-(1) (V): Frakt. C wurde mehrfach rechromatographiert und schließlich V durch zweifache Dünnschichtchromatographie endgültig gereinigt (Äther/Petroläther 1:1). Aus Petroläther erhielt man 10 mg farblose Nadeln, Schmp. 76–77°, λ_{max} 337, 315 (303) mμ (ε = 46900, 45800, 31800), IR-Spektrum: —OH 3650; —C≡C— (sehr schwach) 2180, 2130; *trans.trans*—[CH=CH]₂— 1645, 988; —C—O— 1070/cm. NMR-Spektrum: olef. H m 3.15–4.5 τ (8); —CH₂O— t 6.35 τ (J = 6.3) (2); —CH₂—C= m 7.85 τ (2); H₃C—C= m 8.2 τ (3); —[CH₂]₃— m 8.55 τ (6); —OH s 8.58 τ (1).

3.0 mg V wurden in Äther unter Zusatz von 1% Eisessig mit Palladium/Bariumsulfat (5-proz.) hydriert. Der erhaltene Alkohol wurde mit *Acetanhydrid* acetyliert. Das Reaktionsprodukt war gaschromatographisch identisch mit *n-Hexadecanol-(1)-acetat*.

Die aus Frakt. A erhaltene, nicht völlig reine Verbindung (10 mg) VI wurde mit 2-proz. methanol. *Kalilauge* 5 Min. bei 50° verseift. Der nach Chromatographie erhaltene Alkohol war nach UV- und IR-Spektren, sowie dünnschichtchromatographisch identisch mit V.

Tetradeca-trien-(4.6.12)-diin-(8.10)-ol-(1) (II): Farblose Blättchen aus Äther/Petroläther, Schmp. 110–111°, λ_{\max} 335, 313, 294.5, (278), 264.5, 248.5 m μ (ϵ = 29100, 40000, 28800, 16200, 27700, 31500), IR-Spektrum: –OH 3650/cm; –C \equiv C– 2210, 2140/cm; *trans.trans*–[CH=CH]₂– 1635, 990/cm; *trans*–CH=CH– 952/cm. NMR-Spektrum: olef. H m 3.0–4.5 τ (6); –CH₂O– t 6.35 τ (J = 6.3) (2); –OH s 7.83 τ (1); –CH₂–C= m 7.8 τ (2); H₃C–C= dd 8.13 τ (J = 7 und 1.5) (3); –CH₂– m 8.35 τ (2).

C₁₄H₁₆O (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 83.96 H 8.31

50 mg *II* wurden mit *Acetanhydrid* acetyliert. Das nach Chromatographie erhaltene Acetat *III* war identisch mit dem Acetat aus Frakt. B.

Tetradeca-trien-(4.6.12)-diin-(8.10)-ol-(1)-acetat (III): Farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 31°. λ_{\max} 334, 312.5, 294, (277.5), 265, 247.5 m μ (ϵ = 27000, 37000, 26000, 14000, 24600, 27800). IR-Spektrum: –C \equiv C– 2220, 2140; –OAc 1750, 1250; *trans.trans*–[CH=CH]₂– 990; *trans*–CH=CH– 953/cm.

20 mg *III* erhitzte man in 2 ccm Benzol im Rohr mit 100 mg *Maleinsäureanhydrid* 2 Std. auf 100°. Nach Absublimation des überschüss. Anhydrids i. Hochvak. bei 50° wurde der Rückstand aus Äther/Petroläther umkristallisiert, Schmp. 105° (*IV*), λ_{\max} 282.5, 266.5, 252.5, 240, 228, 214 m μ (ϵ = 14500, 18900, 12500, 5500, 2000, 55500). NMR-Spektrum: H₃C– dd 8.17 τ (3) (J = 6.5 und 1.2); –OAc s 7.93 τ (3); –CH₂O– t 5.83 τ (2) (J = 6); tert. H m 6.50 τ (4); –CH₂CH₂– m 7.5–8.5 τ (4); olef. H 3.2–4.6 τ (4).

C₂₀H₂₀O₅ (340.4) Ber. C 70.57 H 5.93 Gef. C 70.41 H 6.25

Azobenzolcarbonsäureester von Hexadeca-trien-(7.12.14)-in-(10)-ol-(1) (VII) und Hexadeca-dien-(7.14)-diin-(10.12)-ol-(1) (X) (VIII und XI): Die nach Abtrennung von V aus Frakt. C erhaltenen unpolaren Fraktionen überführte man in die Azobenzolcarbonsäureester. Nach mehrfacher Säulenchromatographie eluierte man mit Petroläther/5% Äther zunächst einen Ester, der nach dünnschichtchromatographischer Reinigung aus Petroläther kristallisierte, 12 mg, Schmp. 50° (*VIII*), λ_{\max} 320, (273), 263.5 m μ (ϵ = 23000, 31600, 39600), IR-Spektrum: –C \equiv C– 2250, 2220 (schwach); –CO₂R 1730; *trans.trans*–[CH=CH]₂– 1650, 985/cm. NMR-Spektrum: arom. H m 1.7–2.6 τ (9); olef. H m 3.3–4.7 τ (6); –CH₂O– t 5.7 τ (2); \equiv C–CH₂–CH= verbreitetes d 6.97 τ (2); –CH₃ m 8.25 τ (3); –[CH₂]₅– 7.8–8.7 τ (10).

C₂₉H₃₂N₂O₂ (440.6) Ber. C 79.03 H 7.32 Gef. C 78.87 H 7.39

10 mg *VIII* verseifte man in Dioxan/Methanol/5-proz. *Kalilauge* (2:1:1) 5 Min. bei 50°. Das Reaktionsprodukt wurde chromatographisch gereinigt und ergab neben *VII* das Pentaen *IX*. *VII* und *IX* wurden mit Palladium/Bariumsulfat (5-proz.) in Äther/1% Eisessig hydriert. Nach Acetylierung erhielt man *n-Hexadecanol-(1)-acetat*, das gaschromatographisch identisch war mit authent. Material.

Bei der Isolierung des Esters *VIII* erhielt man einen weiteren Azobenzolcarbonsäureester, der nach mehrfacher Chromatographie weitgehend rein erhalten wurde, 8 mg, Schmp. 46° (*XI*) (aus Petroläther). λ_{\max} 320, 280.5, 264.5, 251, 237.5 m μ (ϵ = 28800, 22900, 28200, 21300, 17400). IR-Spektrum: –C \equiv C– 2230, 2150 (schwach); –CO₂R 1730; *trans*–CH=CH– 960; *cis*–CH=CH– 700/cm. NMR-Spektrum: arom. H m 1.7–2.6 τ (9); olef. H m 3.5–4.7 τ (4); –CH₂O– t 5.7 τ (2) (J = 7); \equiv C–CH₂–CH= d 6.96 τ (2); –CH₃ dd 8.2 τ (3) (J = 7 und 1.5); –[CH₂]₅– m 7.8–8.7 τ (10).

Eine Probe *XI* wurde wie oben verseift, hydriert und acetyliert. Man erhielt ebenfalls *n-Hexadecanol-(1)-acetat*.