

FERDINAND BOHLMANN, KÄTHE-MARIE KLEINE  
und CHRISTIAN ARNDT

Polyacetylenverbindungen, LXXIV<sup>1)</sup>

**Die Polyine aus *Tridax trilobata* Hemsl.**

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

(Eingegangen am 20. Oktober 1964)

Die Untersuchung von *Tridax trilobata* Hemsl. ergibt neben dem weitverbreiteten Dehydrofalcarinon weitere Acetylenverbindungen, deren Struktur aufgeklärt wird. Bemerkenswert ist, daß alle Substanzen eine C<sub>17</sub>-Kette aufweisen.

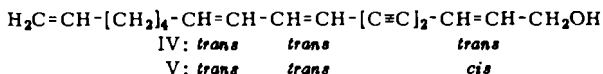
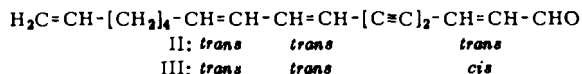
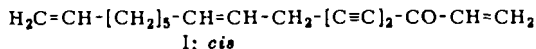
Im Tribus *Heliantheae* ist neben dem Pentain-en das Dehydrofalcarinon (I) am weitesten verbreitet. Letzteres findet man z. B. auch in *Galinsoga parviflora* Cav.<sup>2)</sup> Die damit botanisch eng verwandte Art — *Tridax trilobata* Hemsl. — enthält ebenfalls I. Die oberirdischen Teile ergeben jedoch weitere, bisher unbekannt Substanzen. Die unpolaren Fraktionen enthalten neben I drei weitere, schwer trennbare Acetylenverbindungen, von denen bisher nur zwei in ihrer Struktur aufgeklärt werden konnten. Wie man aus den IR-Spektren entnehmen kann, handelt es sich um Aldehyde, und die UV-Spektren sprechen eindeutig für das Vorliegen eines Dien-diin-en-al-Chromophors. Der eine der beiden Aldehyde kristallisiert bei  $-20^{\circ}$  aus Petroläther und zeigt im IR-Spektrum die Anwesenheit eines *trans.trans*-Diens, einer *trans*-disubstituierten Doppelbindung und einer monosubstituierten Vinylgruppe. Das NMR-Spektrum zeigt ein Doppeldublett für das Aldehydproton (0.49  $\tau$ ) und außerdem nur komplizierte Multipletts für 6 olefinische Protonen (3.1—4.6  $\tau$ ), drei Vinylprotonen (4.9—5.1  $\tau$ ), zwei neben Doppelbindungen stehende CH<sub>2</sub>-Gruppen und zwei weitere CH<sub>2</sub>-Gruppen. Zusammen mit dem UV- und IR-Spektrum ist somit die Struktur II für diesen Aldehyd am wahrscheinlichsten. Durch Boranat-Reduktion erhält man in der Tat den Alkohol IV, den wir bereits aus *Isostigma peucedanifolium* Less.<sup>3)</sup> isoliert haben. Der zweite Aldehyd unterscheidet sich von II im IR-Spektrum durch das Fehlen der *trans*-Doppelbindungsbande bei 964/cm, während das UV-Spektrum dem von II sehr ähnelt und lediglich eine geringe Rotverschiebung der langwelligeren Banden erkennen läßt. Das NMR-Spektrum unterscheidet sich im wesentlichen nur durch die Lage des Signals für das Aldehydproton (0.12  $\tau$ ), so daß das Vorliegen eines *cis*-Isomeren von II anzunehmen ist. Bei einer derartigen Struktur wird das Signal des Aldehydprotons durch den Anisotropieeffekt der Dreifachbindungen zu niederen Feldern verschoben. Die Boranat-Reduktion liefert einen Alkohol, den wir aus den polarerer Fraktionen desselben Pflanzenextraktes isoliert haben.

<sup>1)</sup> LXXIII. Mitteil.: F. BOHLMANN und E. BERGER, Chem. Ber. **98**, 883 [1965].

<sup>2)</sup> F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und H. JASTROW, Chem. Ber. **95**, 1320 [1962].

<sup>3)</sup> F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. **97**, 2135 [1964].

Der ölige Alkohol unterscheidet sich von IV wiederum durch das Fehlen der *trans*-Doppelbindungsbande bei 960/cm, sowie durch unterschiedliche  $\text{>C-O}$ -Schwingungen. Im *trans*-Alkohol findet man Banden bei 1020 und 1097/cm, während der *cis*-Alkohol nur eine Bande bei 1030/cm zeigt. Die katalytische Hydrierung des *cis*-Alkohols liefert nach Acetylierung *n*-Heptadecanol-(1)-acetat. Die Mangan-dioxyd-Oxydation ergibt neben dem *cis*-Aldehyd III den offenbar durch Isomerisierung entstandenen *trans*-Aldehyd II, so daß die Struktur V für den natürlichen Alkohol, der als Azobenzolcarbonsäureester charakterisiert werden kann, gesichert sein dürfte.



Neben II und III enthalten die unpolaren Anteile eine weitere Carbonylverbindung, bei der es sich jedoch um ein stark ungesättigtes Keton handelt. Die Boranat-Reduktion ergibt einen Alkohol mit dem chromophoren System eines *En-in*-diens mit UV-Maxima bei 310 und 296  $\text{m}\mu$ . Demnach muß angenommen werden, daß im Keton (nach einem UV-Maximum bei 350  $\text{m}\mu$  zunächst als „350-Keton“ benannt) eine weitere Konjugation vorhanden ist. Das IR-Spektrum zeigt wiederum eine Vinylgruppe, was vermuten läßt, daß auch im Keton eine ähnliche Grundstruktur vorliegt wie in den übrigen Substanzen. Aus Materialmangel ist jedoch die endgültige Klärung vorerst nicht möglich. Die drei neuen Verbindungen stehen offenbar in enger biogenetischer Beziehung zum Centaur X<sub>4</sub><sup>4)</sup>, das bisher nur aus *Centaurea*-Arten isoliert wurde.

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

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in Äther mit dem Beckman DK 1 und die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  mit dem Beckman IR 9 aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian HR 100 in  $\text{CCl}_4$  mit TMS als innerem Standard gemessen. Für die Chromatographien verwandte man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (schwach sauer, Akt.-St. II) und eluierte mit Petroläther, dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden.

*Isolierung der Polyine aus Tridax trilobata Hemsl.*: 2.5 kg zerkleinerte oberirdische Teile extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt zunächst grob an  $\text{SiO}_2$ . Mit Petroläther/1% Äther eluierte man ca. 25 mg *Dehydrofalcarinon* (I) und mit dem gleichen Elutionsmittel ein Gemisch verschiedener Carbonylverbindungen, die erst nach mehrfacher Rechromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weitgehend getrennt

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

werden konnten (ca. 15 mg *III*, 20 mg *II* und 10 mg „350-Keton“). Aus der bei der Grobchromatographie mit 20% Ätherzusatz erhaltenen Fraktion isolierte man nach mehrfacher Rechromatographie den *Alkohol V* (50 mg) und geringe Mengen (1 mg) eines weiteren Alkohols, der bei der Mangandioxyd-Oxydation in das „350-Keton“ übergeht. Die Wurzeln enthielten nur Dehydrofalcarioxin (I).

„all-trans“-*Heptadecatetraen-(2.8.10.16)-diin-(4.6)-al-(1)* (*II*): Gelbe Kristalle aus Petroläther, Schmp. 28.5°.  $\lambda_{\max}$  371, 343, 316, 283, 264.5, 257 m $\mu$ . ( $\epsilon = 24900, 27200, 22400, 28500, 25400, 23800$ ) (in Hexan); IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200;  $-\text{CHO}$  2750, 1700; *trans.trans*  $-\text{[CH=CH]}_2-$  1655, 995; *trans*  $-\text{CH}=\text{CH}-$  964;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  922/cm. NMR-Spektrum:  $-\text{CHO}$  dd 0.49  $\tau$  (1) ( $J = 6.2$  und 1.8); olefin. H m 3.1–4.6  $\tau$  (6);  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  m 4.9–5.1  $\tau$  (3);  $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-$  m 7.8  $\tau$  (4);  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  m 8.5  $\tau$  (4).

10 mg *II* reduzierte man in Methanol mit *Natriumborant* 15 Min. bei Raumtemperatur. Nach Chromatographie erhielt man den kristallisierten *Alkohol IV*, nach UV- und IR-Spektrum sowie Misch-Schmp. identisch mit authent. Material<sup>3)</sup>.

*2-cis-Heptadecatetraen-(2.8.10.16)-diin-(4.6)-al-(1)* (*III*): Die ölige Verbindung zeigte UV-Maxima bei 373, 346, 314, 292 m $\mu$ .<sup>3)</sup> (in Hexan). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2200;  $-\text{CHO}$  2750, 1700; *trans.trans*  $-\text{[CH=CH]}_2-$  1640, 990;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  920/cm. NMR-Spektrum:  $-\text{CHO}$  dd 0.12  $\tau$  (1) ( $J = 7.7$  und 3); olefin. H m 3.1–4.6  $\tau$  (6);  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  m 4.9–5.1  $\tau$  (3);  $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-$  m 7.8  $\tau$  (4);  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  m 8.5  $\tau$  (4).

10 mg *III* wurden wie oben reduziert und ergaben nach Chromatographie den *Alkohol V*.

*2-cis-Heptadecatetraen-(2.8.10.16)-diin-(4.6)-ol-(1)* (*V*): Die ölige Verbindung zeigte UV-Maxima bei 337, 314.5, 295.5, 281.5, 266, 250 m $\mu$ . IR-Spektrum:  $-\text{OH}$  3630;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2220, 2250; *trans.trans*  $-\text{[CH=CH]}_2-$  1645, 988;  $\text{>C-O}$  1030;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  925/cm. NMR-Spektrum:  $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OH}$  dd 5.68  $\tau$  (2) ( $J = 6$  und 1.3);  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  m 4.8–5.1  $\tau$  (3);  $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2$  m 7.9  $\tau$  (4);  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  m 8.6  $\tau$  (4); olefin. H m 3.2–4.7  $\tau$  (6).

20 mg *V* überführte man in den *Azobenzolcarbonsäureester*. Nach Chromatographie erhielt man orangefarbene Kristalle aus Petroläther, Schmp. 107–109°, Ausb. 85%,  $\lambda_{\max}$  336.5, 316, 298, 266.5, 249 m $\mu$ . ( $\epsilon = 48200, 58500, 41700, 30700, 32900$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2210;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730, 1280; *trans.trans*  $-\text{[CH=CH]}_2-$  1640, 990;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  924/cm. NMR-Spektrum: olefin. H m 3.1–4.4  $\tau$  (6);  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  m 4.8–5.0  $\tau$  (3);  $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{O}-$  dd 4.76  $\tau$  (2) ( $J = 6.2$  und 1.5);  $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2$  m 7.85  $\tau$  (4);  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  m 8.55  $\tau$  (4).

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$  (448.5) Ber. C 80.34 H 6.29 Gef. C 80.07 H 6.41

5 mg *V* wurden in Äther unter Zusatz von 1% Eisessig mit Palladium/Bariumsulfat (5-proz.) hydriert. Nach Acetylierung des Hydrierungsproduktes ließ sich gaschromatographisch *n-Heptadecanol-(1)-acetat* nachweisen (Beckman GC 1, Säule 70007/190°/20 psi/mit Wasserstoff als Trägergas).

10 mg *V* wurden in Äther 45 Min. mit 200 mg *MnO*<sub>2</sub> gerührt. Nach Chromatographie erhielt man 5 mg *Aldehyd III*, neben dem durch Isomerisierung gebildeten *trans-Aldehyd II* (2 mg).

„350-Keton“: Die ölige Verbindung zeigte ein UV-Maximum bei 350 m $\mu$ . IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2240, 2170;  $\text{>C=O}$  1690; *trans.trans*  $-\text{[CH=CH]}_2-$  1645, 988;  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  915/cm. Nach Boranatreduktion erhielt man einen Alkohol mit UV-Maxima bei 310 und 296 m $\mu$ .

<sup>3)</sup> Wegen der Instabilität war keine quantitative Messung möglich.