

FERDINAND BOHLMANN, WALTHER VON KAP-HERR,  
LUDWIG FANGHÄNEL und CHRISTIAN ARNDT

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

Über einige neue Inhaltsstoffe aus dem Tribus *Anthemideae*

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

(Eingegangen am 10. November 1964)

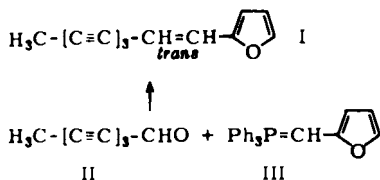
Aus Vertretern des Tribus *Anthemideae* werden fünf neue Acetylenverbindungen isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt. Für ein neues Furanpolyin wird eine Synthese angegeben. Die bisher unklare Konfiguration der entsprechenden Dihydroverbindung wird gesichert.

Aus der großen Gattung *Chrysanthemum* L. haben wir zahlreiche Acetylenverbindungen isoliert und in ihrer Struktur geklärt<sup>2)</sup>. Da der Typ der Inhaltsstoffe offensichtlich als zusätzliches Merkmal für die systematische Einteilung dieser Gattung benutzt werden kann, haben wir mehrere Vertreter erneut eingehend untersucht und überprüft. Aus *Chrysanthemum leucanthemum* L. haben wir eine neue, unpolare Substanz isoliert, die nach wiederholter Chromatographie kristallisiert erhalten wird. Die bei 68° schmelzende Verbindung zeigt ein UV-Spektrum, das bisher noch nicht beobachtet worden war; die langstwelligen Banden liegen bei 361 und 332.5 m $\mu$ . Gewisse Ähnlichkeit mit diesem Spektrum zeigt der Triin-trien-Chromophor, dessen langstwellige Banden jedoch um etwa 5 m $\mu$  kürzerwellig liegen. Das IR-Spektrum weist neben dem Vorliegen von Dreifachbindungen auf einen monosubstituierten Furanring hin (1485, 1015 und 885/cm), während die Natur einer vorhandenen Doppelbindung zunächst nicht klar ist. Für eine *trans*-disubstituierte Doppelbindung liegt die Deformationsschwingung mit 940/cm etwas zu langwellig. Die C,H-Analyse gibt auf C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O stimmende Werte, was mit der Anwesenheit eines Furanringes in Einklang zu bringen wäre. Das NMR-Spektrum gibt schließlich den entscheidenden Einblick in die Struktur dieser Verbindung. Neben einer Methylgruppe, die an einer Dreifachbindung stehen muß (s 8.01  $\tau$ ), ist das Vorhandensein der *trans*-Doppelbindung (d 4.03  $\tau$  ( $J = 16$  Hz) und d 3.23  $\tau$  ( $J = 16$  Hz)) klar zu erkennen. Das AB-Quartett bei 3.70  $\tau$  (2) ist  $\beta$ -ständigen Furanprotonen und das Multiplet bei 2.72  $\tau$  dem  $\alpha$ -Proton zuzuordnen, so daß nur die Struktur I mit allen Daten im Einklang steht. Auch das UV-Spektrum ist gut damit vereinbar, gegenüber einem Triin-trien wirkt sich der Ersatz von zwei Doppelbindungen durch den Furanrest in einer bathochromen

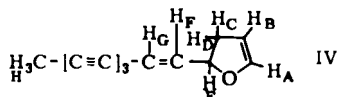
<sup>1)</sup> LXXV. Mitteil.: F. BOHLMANN, CH. ARNDT, K.-M. KLEINE und M. WOTSCHOKOWSKY, Chem. Ber. **98**, 1228 [1965].

<sup>2)</sup> F. BOHLMANN, P. HERBST, CH. ARNDT, H. SCHÖNOWSKY und H. GLEINIG, Chem. Ber. **94**, 3193 [1961]; F. BOHLMANN, P. HERBST und I. DOHRMANN, ebenda **96**, 226 [1963]; F. BOHLMANN, CH. ARNDT, H. BORNOWSKI, K.-M. KLEINE und P. HERBST, ebenda **97**, 1179 [1964].

Verschiebung aus, wie es auch bei einfachen Substanzen zu beobachten ist. Durch Synthese von I wird die Struktur endgültig sichergestellt. Die WITTIG-Reaktion des Octatriinals II mit dem Ylen III<sup>3)</sup> gibt glatt das Polyin I, das in allen Eigenschaften mit dem Naturstoff übereinstimmt.



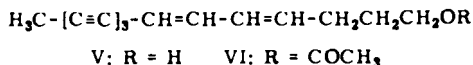
Die aus Substanzmangel bisher nicht aufgeklärte Konfiguration des Dihydrofuranderivates IV, das ebenfalls aus *Chrysanthemum leucanthemum* L. isolierbar ist<sup>2)</sup>, konnte jetzt mit Hilfe des NMR-Spektrums sichergestellt werden. Eine genaue Analyse des 100-MHz-Spektrums erlaubt eine vollständige und eindeutige Zuordnung aller Signale, wie aus nachfolgender Zusammenstellung zu ersehen ist:



H <sub>A</sub>	ddd	3.57 τ	(J <sub>AB</sub> = J <sub>AC</sub> = J <sub>AD</sub> = 2.5 Hz)
H <sub>B</sub>	ddd	4.98 τ	(J <sub>AB</sub> = J <sub>BC</sub> = J <sub>BD</sub> = 2.5 Hz)
H <sub>C</sub>	dddd	7.66 τ	(J <sub>CD</sub> = 16; J <sub>CE</sub> = 8; J <sub>AC</sub> = J <sub>BC</sub> = 2.5 Hz)
H <sub>D</sub>	dddd	7.02 τ	(J <sub>CD</sub> = 16; J <sub>DE</sub> = 11; J <sub>AD</sub> = J <sub>BD</sub> = 2.5 Hz)
H <sub>E</sub>	dddd	4.42 τ	(J <sub>CE</sub> = 8; J <sub>DE</sub> = 11; J <sub>EF</sub> = 8; J <sub>EG</sub> = 1.5 Hz)
H <sub>F</sub>	dd	3.50 τ	(J <sub>FG</sub> = 11; J <sub>EF</sub> = 8 Hz)
H <sub>G</sub>	dd	4.26 τ	(J <sub>FG</sub> = 11; J <sub>EG</sub> = 1.5 Hz)
H <sub>H</sub>	s	7.98 τ	

Damit ist sichergestellt, daß in der Dihydroverbindung IV die Doppelbindung *cis*-konfiguriert vorliegt, obwohl das IR-Spektrum eine, wenn auch relativ wenig intensive Bande bei 940/cm aufweist.

Eine weitere Verbindung, die wir schon häufig aus den verschiedensten Arten isoliert haben, läßt sich aus den oberirdischen Teilen von *Chrysanthemum atratum* Jacq. leicht rein darstellen. Der kristallisierte Alkohol zeigt das typische UV-Spektrum eines Triin-diens und ein IR-Spektrum, das praktisch übereinstimmt mit dem des Alkohols, der durch Verseifung des natürlich vorkommenden Acetats VI erhalten wurde<sup>4)</sup>. Das NMR-Spektrum bestätigt die Identität und ist nur mit der Struktur V vereinbar.

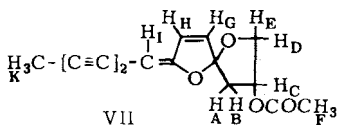


Aus *Chrysanthemum parthenicum* Bernh. haben wir neben bekannten Enoläther-spiroketal-Polyinen<sup>2)</sup> eine neue Verbindung dieses Typs isoliert, wie das UV-Spektrum sofort erkennen läßt. Das IR-Spektrum zeigt eine *O*-Acetylgruppe sowie die charak-

<sup>3)</sup> F. BOHLMANN, H. BORNOWSKI und H. SCHÖNOWSKY, Chem. Ber. 95, 1733 [1962].

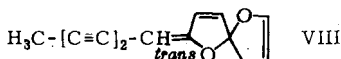
<sup>4)</sup> F. BOHLMANN, CH. ARNDT und H. BORNOWSKI, Chem. Ber. 93, 1937 [1960].

teristischen Enolätherbanden, während die C,H-Analyse auf C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> stimmende Werte gibt. Das NMR-Spektrum ist unter Berücksichtigung der Summenformel und der übrigen Daten nur mit der Struktur VII vereinbar.

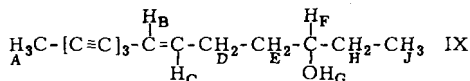


H <sub>A</sub>	dd	7.82 τ (J <sub>AB</sub> = 14; J <sub>AC</sub> = 3 Hz) <sup>5)</sup>
H <sub>B</sub>	dd	7.32 τ (J <sub>AB</sub> = 14; J <sub>BC</sub> = 6.6 Hz)
H <sub>C</sub>	dddd	4.68 τ (J <sub>AC</sub> = 3; J <sub>BC</sub> = 6.6; J <sub>CD</sub> = 4.8; J <sub>CE</sub> ~ 2 Hz)
H <sub>D</sub>	dd	5.76 τ (J <sub>CD</sub> = 4.8; J <sub>DE</sub> = 10.1 Hz)
H <sub>E</sub>	dd	6.14 τ (J <sub>DE</sub> = 10.1; J <sub>CE</sub> ~ 2 Hz) <sup>5)</sup>
H <sub>F</sub>	s	7.97 τ
H <sub>G</sub>	dd	4.00 τ (J <sub>GH</sub> = 5.5; J <sub>GI</sub> ~ 1 Hz)
H <sub>H</sub>	d	3.89 τ (J <sub>GH</sub> = 5.5 Hz)
H <sub>I</sub>	(dq)	5.46 τ (J <sub>IK</sub> ~ 1.2; J <sub>GI</sub> ~ 1 Hz)
H <sub>K</sub>	d	7.99 τ (J <sub>IK</sub> ~ 1.2 Hz)

Bemerkenswert ist lediglich die ungewöhnliche Lage des Signals für das Proton C. Modellbetrachtungen lassen vermuten, daß dieses Proton in der Ebene der Ringdoppelbindung liegt und weiterhin durch eines der einsamen Elektronenpaare des Äthersauerstoffs beeinflusst wird. Die Annahme ist jedoch nur gerechtfertigt, wenn eine relativ starre Konformation vorliegt, für die auch die offenbar vorhandene Kopplung zwischen den Protonen A und E spricht. Aus Substanzmangel ist leider eine weitere Sicherung durch Abbau nicht möglich, so daß nur durch Synthese eine endgültige Klärung zu erhalten sein wird. VII kann eventuell als biogenetische Vorstufe des weitverbreiteten Polyins VIII angesehen werden, das in der gleichen Pflanze vorkommt.



Aus *Anacyclus pyrethrum* DC. haben wir einen optisch aktiven Triin-en-Alkohol isoliert, dem nach den UV-, IR- und NMR-Spektren nur die Struktur IX zukommen kann, also die des Reduktionsproduktes des weitverbreiteten Artemisiaketons.



H <sub>A</sub>	s	8.00 τ
H <sub>B</sub>	dt	4.55 τ (J <sub>BC</sub> = 15.3; J <sub>BD</sub> = 1.1 Hz)
H <sub>C</sub>	dt	3.71 τ (J <sub>BC</sub> = 15.3; J <sub>CD</sub> = 6.8 Hz)
H <sub>D</sub>	ddt	7.69 τ (J <sub>CD</sub> = 6.8; J <sub>BD</sub> = 1.1; J <sub>DE</sub> = 6.2 Hz)
H <sub>E</sub>	dt	8.48 τ (J <sub>DE</sub> = 6.2; J <sub>EF</sub> = 6.2 Hz)
H <sub>F</sub>	tt	6.67 τ (J <sub>EF</sub> = 6.2; J <sub>FH</sub> = 5.1 Hz)
H <sub>G</sub>	s	8.82 τ
H <sub>H</sub>	dt	8.55 τ (J <sub>FH</sub> = 5.1; J <sub>HJ</sub> = 6.8 Hz)
H <sub>J</sub>	t	9.05 τ (J <sub>HJ</sub> = 6.8 Hz)

<sup>5)</sup> Die Signale sind verbreitert, so daß eine Kopplung zwischen H<sub>A</sub> und H<sub>E</sub> wahrscheinlich ist.

Das IR-Spektrum des Azobenzolcarbonsäureesters von IX ist identisch mit dem von racemischem Material, das durch Reduktion von Artemisiaketon und anschließende Veresterung erhalten wurde.

Aus *Anthemis fuscata* Brot. haben wir schließlich noch den Thiophenester X isoliert, den wir bereits früher synthetisch dargestellt hatten<sup>3)</sup>. Die Identität läßt sich durch Misch-Schmelzpunkt, UV- und IR-Spektren eindeutig sicherstellen.



X: R = H    XI: R = CH<sub>3</sub> (*trans*)    XII: R = CH<sub>3</sub> (*cis*)

Bisher waren nur die beiden *cis.trans*-Isomeren XI und XII als Naturstoffe aufgefunden worden<sup>3)</sup>.

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

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im Beckman DK 1 in Äther, die IR-Spektren im Beckman IR 9 in CCl<sub>4</sub> und die NMR-Spektren im Varian HR 100 ebenfalls in CCl<sub>4</sub> mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Drehungen wurden im Leitz LEP 1 gemessen. Für die Chromatographien verwandte man Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (schwach sauer, Akt.-St. II) und eluierte mit Petroläther, dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden. Die zerkleinerten frischen Pflanzenteile extrahierte man 2 mal mit Äther/Petroläther (1:2). Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS.

*Isolierung von 1-[Furyl-(2)]-nonaen-(1)-triin-(3.5.7) (I) und 1-[2.3-Dihydro-furyl-(2)]-nonaen-(1)-triin-(3.5.7) (IV):* 5 kg zerkleinerte Wurzeln von *Chrysanthemum leucanthemum* L. ergaben einen Extrakt, der chromatographisch aufgetrennt wurde. Nach mehrfacher Rechromatographie erhielt man aus den Petroläther-Eluaten zunächst 30 mg I, gelbliche Kristalle aus Petroläther, Schmp. 68°, λ<sub>max</sub> 361, (339), 332.5, (319), (313), 282, 270 mμ (ε = 36800, 36700, 38750, 23000, 22250, 42000, 19000); IR-Spektrum: —C≡C— 2230, 2205, 2180; *trans* —CH=CH— 1620, 940; Furan 1485, 1015, 885/cm. NMR-Spektrum: s. theoret. Teil.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O (180.2) Ber. C 86.60 H 4.47 Gef. C 85.97 H 4.77

Im Anschluß an I eluierte man 15 mg IV, farblose Kristalle aus Petroläther, identisch mit dem in I. c.<sup>2)</sup> beschriebenen Präparat. NMR-Spektrum: s. theoret. Teil.

*Synthese von I:* Zu dem Ylen III aus 1.75 g des entsprechenden Phosphoniumsalzes<sup>3)</sup> in 20 ccm Äther gab man 700 mg Octatriin-(2.4.6)-al-(1) in 30 ccm Petroläther. Nach 10 Min. zersetzte man mit verd. Schwefelsäure und dampfte die neutral gewaschene und getrocknete organische Phase ein. Nach Chromatographie erhielt man in 60-proz. Ausb. I, gelbliche Kristalle aus Petroläther, Schmp. 68°, keine Depression mit natürlichem Material, ebenso stimmten UV- und IR-Spektren überein.

*Isolierung von Tetradecadien-(4.6)-triin-(8.10.12)-ol-(1) (V):* Die chromatographische Auftrennung des Extraktes aus 3.2 kg zerkleinerten oberirdischen Teilen von *Chrysanthemum atratum* Jacq. ergab neben bekannten Enolätherpolyinen<sup>2)</sup> und dem Acetat VI den Alkohol V, farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 112°, identisch nach UV- und IR-Spektrum mit authent. Material<sup>4)</sup>. NMR-Spektrum: olef. H m 3.0–4.7 τ (4); —CH<sub>2</sub>O— t 6.35 τ (J = 6.5 Hz) (2); —CH<sub>2</sub>—C= ddt 7.86 τ (J = 6.5, 6.0 und 1.3 Hz) (2); —CH<sub>2</sub>— tt 8.34 τ (J = 6.5 und 6.5 Hz) (2); H<sub>3</sub>C—C≡ s 8.01 τ (3); —OH s 8.55 τ (1).

*Isolierung des Acetats VII:* Die chromatographische Auftrennung des Extrakts aus 2 kg zerkleinerten Wurzeln von *Chrysanthemum parthenicum* Bernh. ergab neben zahlreichen bekannten Enolätherpolyinen<sup>2)</sup> eine Fraktion, aus der nach mehrfacher Rechromatographie mit Petroläther/Äther (4:1) ca. 6 mg VII erhalten wurden. Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther vom Schmp. 98.5°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  318.5, 310, 223, 217 m $\mu$  ( $\epsilon = 22400, 21900, 11600, 11900$ ). IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2150, 2230;  $-\text{OAc}$  1750, 1240;  $-\text{C}=\text{C}-\text{O}-$  1640, 1590/cm.

$$[\alpha]_{25}^{\lambda}: \frac{578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \text{ m}\mu}{+232^{\circ} \quad +272^{\circ} \quad +560^{\circ} \quad +747^{\circ}} \quad (c = 0.125 \text{ in Äther})$$

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (258.3) Ber. C 69.75 H 5.47 Gef. C 69.72 H 5.57

*Isolierung von Tetradecaen-(6)-triin-(8.10.12)-ol-(3) (IX):* Der Extrakt aus 2.2 kg oberirdischen Teilen von *Anacyclus pyrethrum* DC. ergab nach Chromatographie 5 mg *Tridecatrien-(1.3.5)-triin-(7.9.11)*, 5 mg *Artemisiaketone* und mit Petroläther/Äther (3:1) 12 mg IX, farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 64°, UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  328, 306.5, 288, 271, 257, 242, 230.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 14000, 20500, 15300, 8500, 4300, 113000, 68000$ ), IR-Spektrum:  $-\text{OH}$  3630;  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2230, 2205; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$  1630, 953/cm. NMR-Spektrum: s. theoret. Teil.

$$[\alpha]_{22}^{\lambda}: \frac{578 \quad 546 \quad 436 \quad 405 \text{ m}\mu}{-56^{\circ} \quad -64^{\circ} \quad -120^{\circ} \quad -152^{\circ}} \quad (c = 0.25 \text{ in Äther})$$

Der *Azobenzolcarbonsäureester* von IX schmolz bei 81.5° (aus Petroläther). UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  329, 307.5, 289, 272, 257, 242, 230.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 41500, 44300, 28400, 15100, 9300, 131000, 86400$ ); IR-Spektrum:  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  2230, 2205;  $-\text{CO}_2\text{R}$  1730, 1275; *trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$  1630, 953/cm, identisch mit dem IR-Spektrum des racemischen Esters<sup>4)</sup>.

*Isolierung von 5-[Thienyl-(2)]-penten-(2)-in-(3)-säure-methylester (X):* 150 g oberirdische Teile von *Anthemis fuscata* Brot. ergaben einen Extrakt, aus dem durch Chromatographie mit Petroläther/1% Äther 5 mg X erhalten wurden, farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 67°. UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  320, 262 m $\mu$  ( $\epsilon = 20500, 9400$ ). Der Ester ist nach Misch-Schmp., UV- und IR-Spektren identisch mit authent. Material<sup>3)</sup>. X ließ sich auch aus den Wurzeln von *Anthemis fuscata* Brot. isolieren (aus 50 g Wurzeln 2 mg X).