

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTIAN ARNDT

Polyacetylenverbindungen, LXXVII¹⁾**Über einen neuen Polyintyp
aus *Anaphalis margaritacea* B. et H.**

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

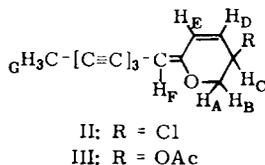
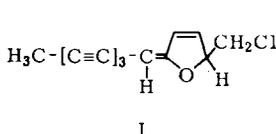
(Eingegangen am 10. November 1964)

Aus einer *Anaphalis*-Art wird ein neues chlorhaltiges Polyin isoliert, dessen Struktur sichergestellt wird. Die Biogenese dieser Verbindung wird diskutiert.

Aus der zum Tribus *Inuleae* gehörenden Gattung *Anaphalis* sind bisher keine Acetylenverbindungen isoliert worden, obwohl in den meisten Gattungen dieses Tribus stets Polyine, vor allem das Tridecapentain-en, zu finden sind. Die Untersuchung von *Anaphalis margaritacea* B. et H. ergibt, daß die oberirdischen Teile keine Acetylenverbindungen enthalten, während die Wurzeln nach chromatographischer Auftrennung drei Polyine ergeben. Neben dem Tridecapentain-en und dem *trans*-Dehydromatricariaester isoliert man eine unpolare Verbindung, die bisher noch nicht bekannt war. Nach mehrfacher Rechromatographie wird eine kleine Menge einer kristallisierten Substanz erhalten, die optisch aktiv ist. Das UV-Spektrum mit einem breiten Maximum bei 341 m μ und einer Schulter bei 360 m μ gibt keine Anhaltspunkte über das chromophore System. Im IR-Spektrum ist neben Dreifachbindungsbanden nur eine intensive C=C-Valenzschwingung bei 1590/cm auffällig; eine weitere C=C-Schwingung bei 1630 ist wesentlich schwächer. Zwischen 1000 und 900/cm findet man keine stärkeren Banden, so daß weder eine *trans*-disubstituierte Doppelbindung noch eine Vinylgruppe vorhanden sein können. Das NMR-Spektrum bei 100 MHz zeigt, daß eine H₃C-[C \equiv C]_n-Gruppierung vorliegt (s 7.97 τ). Weiterhin erkennt man zwei Doppeldoublets bei 5.95 τ ($J = 11.5$ und 5.9 Hz) und 5.72 τ ($J = 11.5$ und 3.7 Hz), was offenbar als AB-Teil eines ABX-Systems das Vorliegen der Gruppierung -CH(X)-CH₂(Y) erfordert. Das zugehörige tertiäre Proton muß offensichtlich mit weiteren Nachbarn koppeln, da nur ein Multiplett bei 5.45 τ (1) als Kopplungspartner in Betracht kommt. Die olefinischen Signale erscheinen als Doppeldoublet bei 3.30 τ ($J = 10.6$ und 1.2 Hz) und als nochmals in Doublets aufgespaltenes Doppeldoublet bei 3.89 τ ($J = 10.6$, 3.9 und 1.4 Hz). Ein weiteres nicht aufgespaltenes Signal liegt bei 4.92 τ und könnte einem dritten olefinischen Proton zugeordnet werden. Insgesamt ergibt die Integration die Anwesenheit von 9 Protonen, so daß ein Halogenatom oder, weniger wahrscheinlich, ein N-Atom im Molekül vorhanden sein muß. Die Elementaranalyse gibt entsprechend auf C₁₃H₉ClO hinreichend stimmende Werte. Als mögliche Strukturen, die mit allen Daten vereinbar sind, kommen nur I und II in Betracht.

¹⁾ LXXVI. Mitteil.: F. BOHLMANN, W. v. KAP-HERR, L. FANGHÄNEL und CH. ARNDT, Chem. Ber. 98, 1411 [1965], vorstehend.

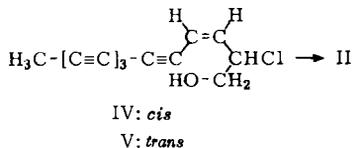
Gegen I spricht jedoch die beobachtete Kopplungskonstante von 11 Hz für die *cis*-ständigen olefinischen Wasserstoffe, die in ungesättigten 5-Ringen dieses Typs in der Regel nur etwa die Hälfte beträgt, während bei 6-Ring-Doppelbindungen etwa die normale *cis*-Kopplungskonstante beobachtet wird. Eine eindeutige Entscheidung zwischen I und II läßt sich durch Acetolyse des Chlorids erbringen. Beim Erwärmen des Polyins mit Kaliumacetat in Eisessig erhält man ein Acetat, dessen NMR-Spektrum sich von dem des Chlorids durch die Lage des Multipletts für das tertiäre Proton C (4.98 τ) unterscheidet, das der Gruppierung $-\text{CH}(\text{X})-\text{CH}_2(\text{Y})$ zuzuordnen ist, während die Lage des CH_2 -Signals praktisch unverändert ist. Damit ist gezeigt, daß im gebildeten Acetat die Gruppierung $-\text{CH}(\text{OAc})-\text{CH}_2\text{O}-$ vorliegt und nicht $-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OAc}$. Somit müssen dem Naturstoff bzw. dem Acetat die Strukturen II bzw. III zukommen. Die beobachteten Signale von II lassen sich wie folgt eindeutig zuordnen:



H_A	dd	5.95 τ	($J_{AB} = 11.5$; $J_{AC} = 5.9$ Hz)
H_B	dd	5.72 τ	($J_{AB} = 11.5$; $J_{BC} = 3.7$ Hz)
H_C	dddd	5.45 τ^2)	($J_{AC} = 5.9$; $J_{BC} = 3.7$; $J_{CD} = 3.9$; $J_{CE} = 1.2$ Hz)
H_D	ddd	3.89 τ	($J_{DE} = 10.6$; $J_{CD} = 3.9$; $J_{DF} = 1.4$ Hz)
H_E	dd	3.30 τ	($J_{DE} = 10.6$; $J_{CE} = 1.2$ Hz)
H_F	dq	4.92 τ^2)	($J_{DF} = 1.4$; $J_{FG} > 0.5$ Hz)
H_G	d	7.97 τ^2)	($J_{FG} > 0.5$ Hz)

Die Konfiguration der Enolätherdoppelbindung kann aufgrund von Analogien nur die angegebene sein. Wie die Untersuchung zahlreicher Enoläther dieses Typs im NMR-Spektrum gezeigt hat, liegt das zum Äthersauerstoff *cis*-ständige Proton stets bei kleineren Feldstärken als das *trans*-ständige, das stets τ -Werte bei etwa 5.2–5.5 τ zeigt³⁾. Weiterhin haben wir bisher nur bei dieser Konfiguration eine „long range“-Kopplung (J_{DF}) mit Werten über 1 Hz beobachtet.

II stellt ein bisher nicht beobachtetes Ringsystem dar, das biogenetisch wohl aus dem Chlorhydrin IV gebildet wird, dessen *trans*-Isomeres V wir aus *Centaurea ruthenica* Lam. isoliert haben⁴⁾.

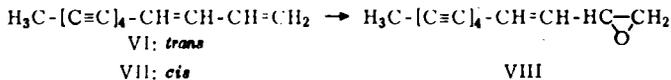


²⁾ Nicht völlig aufgelöst.

³⁾ F. BOHLMANN, CH. ARNDT und J. STARNICK, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1605.

⁴⁾ F. BOHLMANN, W. SUCROW, H. JASTROW und H. J. KOCH, Chem. Ber. **94**, 3179 [1961].

In den Wurzeln von *Anaphalis margaritacea* B. et H. kommt jedoch weder IV noch V vor. V entsteht biogenetisch über das Epoxyd VIII aus dem Tetraen-dien VI⁵⁾. Das entsprechende *cis*-Isomere VII hat kürzlich E. R. H. JONES⁶⁾ aus *Dahlia*-Arten isoliert. VII müßte als eigentliche biogenetische Vorstufe für die Bildung von II anzusehen sein.



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 im Beckman DK I in Äther, die IR-Spektren im Beckman IR 9 in CCl₄ 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).

Isolierung von 5-Chlor-2-[octatriin-(2.4.6)-yliden]-5.6-dihydro-2H-pyran (II): 700 g zerkleinerte Wurzeln von *Anaphalis margaritacea* B. et H. wurden 2 mal mit Äther/Petroläther (1 : 2) extrahiert. Der Extrakt wurde durch mehrfache Chromatographie aufgetrennt. Die Petrolätherfraktionen enthielten eine Spur *Tridecapentain-en* sowie die *Chlorverbindung II*, und mit 2% Ätherzusatz erhielt man ca. 3 mg *trans-Dehydromatricariaester*. II: Blaßgelbe Kristalle aus Petroläther (15 mg), Schmp. 73°. UV-Spektrum: λ_{max} (360), 341, 279.5, 268.5, (245), (236) mμ (ε = 20400, 21600, 26600, 24900, 19700, 20400); IR-Spektrum: —C≡C— 2220, 2175, 2100; —CH=CH— 1630; —C=C—O— 1590/cm.

$$[\alpha]_{20}^{\lambda}: \begin{array}{ccc} 578 & 546 & 436 \text{ m}\mu \\ \hline -219^{\circ} & -269^{\circ} & -838^{\circ} \end{array} \quad (c = 0.489 \text{ in Äther, gemessen im Leitz LEP 1})$$

$$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClO} \quad (216.7) \quad \text{Ber. C } 72.06 \quad \text{H } 4.19 \quad \text{Cl } 16.36 \quad \text{Gef. C } 72.58 \quad \text{H } 4.37 \quad \text{Cl } 15.80$$

Acetat III: 5 mg II wurden in 3 ccm Eisessig mit 100 mg wasserfreiem *Kaliumacetat* 90 Min. auf 70° erwärmt. Anschließend versetzte man mit Wasser und nahm in Äther auf. Die neutralgewaschene Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand chromatographiert. Mit Petroläther/Äther (4 : 1) eluierte man das *Acetat III*, farblose Kristalle aus Petroläther vom Schmp. 110° (Zers.). UV-Spektrum: λ_{max} (356), 338, 279, 269 mμ (ε = 20000, 21200, 26800, 24700); IR-Spektrum: —C≡C— 2225, 2180; —OAc 1750, 1235; —C=C—OR 1585; —CH=CH— 1630/cm. NMR-Spektrum: H₃C—C≡C— s 7.97 τ (3); —OCOCH₃ s 7.95 τ (3); —OCH₂— m 5.97 τ (2); —HC=C—O— m 5.12 τ (1); —O—C—H dddd 4.98 τ (1); —HC=CH— ddd 4.03 τ (*J* = 9.5, 4 und 1.3 Hz) (1), dd 3.40 τ (*J* = 9.5 und 1.0 Hz) (1).

⁵⁾ F. BOHLMANN, U. HINZ, A. SEYBERLICH und J. REPPLINGER, Chem. Ber. 97, 809 [1964].

⁶⁾ Privatmitteil.