

FERDINAND BOHLMANN, KÄTHE-MARIE KLEINE,
CHRISTIAN ARNDT und SIGFRID KÖHN

Polyacetylenverbindungen, LXXVIII¹⁾

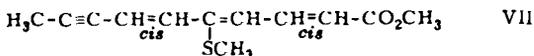
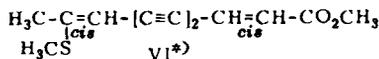
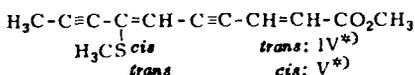
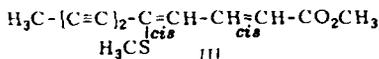
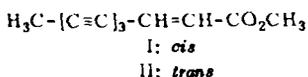
Neue Inhaltsstoffe der Gattung *Anthemis* L.

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

(Eingegangen am 7. Dezember 1964)

Aus verschiedenen Vertretern der Gattung *Anthemis* L. werden neben bekannten Verbindungen sieben neue isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt. Die teilweise recht unterschiedliche Natur der Inhaltsstoffe läßt es sinnvoll erscheinen, die Gattung weiter zu unterteilen.

Nachdem sich bei ersten orientierenden Untersuchungen der Gattung *Anthemis* L. gezeigt hatte, daß hier vor allem neben den *cis.trans*-isomeren Dehydromatricariaestern (I und II) die durch formale Methylmercaptan-Anlagerung entstehenden Thioäther III–VII vorkommen²⁾, haben wir diese Gattung nochmals eingehend untersucht, um vorhandene systematische Zusammenhänge zu erkennen.



Aus den Wurzeln von *Anthemis brachycentros* F. Gay isoliert man neben V einen weiteren Thioäther, der als Sulfon in reiner Form erhalten wird (VIII). Das bei 58° schmelzende Derivat zeigt sehr ähnliche UV- und IR-Spektren wie das von V, so daß es naheliegend ist, ein Isomeres von V anzunehmen. Nach dem IR-Spektrum muß es sich um einen α,β -ungesättigten Ester mit *cis*-konfigurierter Doppelbindung handeln. Das NMR-Spektrum³⁾ bestätigt diese Annahme und erlaubt weiterhin eine eindeutige Entscheidung über die Konfiguration der zweiten Doppelbindung sowie über die Anordnung der Dreifachbindungen in der Kette. Das der Sulfongrup-

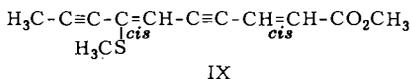
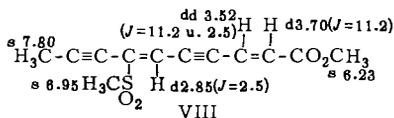
*¹⁾ Die Zuordnung der Konfiguration der Thioenoläther-Bindung war in l. c.²⁾ unrichtig angegeben.

¹⁾ LXXVII. Mittell.: F. BOHLMANN und C. ARNDT, Chem. Ber. 98, 1416 [1965].

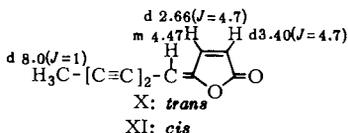
²⁾ F. BOHLMANN, C. ARNDT, H. BORNOWSKI und K.-M. KLEINE, Chem. Ber. 96, 1485 [1963].

³⁾ Die NMR-Signale in τ -Einheiten sind zugeordnet in den Formeln eingesetzt. In Klammern sind die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

pierung benachbarte olefinische Proton wird durch die Anisotropie der SO₂-Gruppe in der *cis*-Stellung stärker zu niederen Feldstärken verschoben als in der *trans*-Stellung, so daß im Naturstoff das *cis.cis*-Isomere von V vorliegen muß (IX).

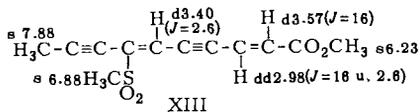
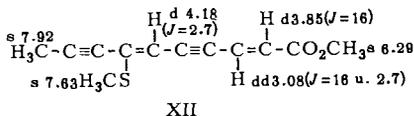


Die polaren Fraktionen aus *Anthemis brachycentros* F. Gay ergeben eine weitere neue Verbindung. Das IR-Spektrum der bei 135° schmelzenden Kristalle läßt sofort das Vorliegen eines Butenolid-Ringes erkennen (1875, 1790, 1752, 1635, 1107, 1063, 942, 878, 830/cm). Das NMR-Spektrum ist nur mit Struktur X vereinbar. Die Konfiguration der Doppelbindung ergibt sich einmal aus der Lage des betreffenden olefinischen NMR-Signals sowie aus dem IR-Spektrum (bei entsprechenden *cis*-Verbindungen fehlt die Bande bei 942/cm). Schließlich wird diese Annahme gesichert durch den Vergleich mit dem authentischen *cis*-Isomeren XI⁴⁾.



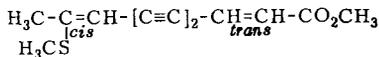
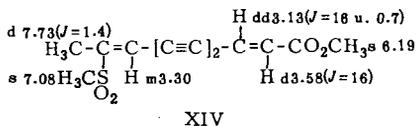
Während das dem Matricariaester entsprechende Lacton schon lange bekannt ist⁵⁾, war X, das aus I entstehen dürfte, noch nicht in der Natur aufgefunden worden.

Aus *Maruta fuscata*, die zur Gattung *Anthemis* gerechnet wird, läßt sich neben bekannten Polyinen eine weitere neue Verbindung isolieren, bei der es sich wiederum um einen Thio-enoläther handelt.



Die NMR-Spektren dieses Thioäthers sowie des Sulfons erfordern die Strukturen XII und XIII mit *trans.trans*-konfigurierten Doppelbindungen, so daß damit alle vier theoretisch möglichen Isomeren von IV natürlich vorkommen.

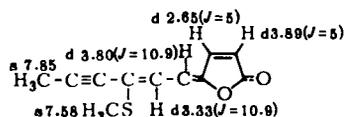
Ein Isomeres von VI haben wir aus *Anthemis tinctoria* L. isoliert. Allerdings gelingt hier nur die Reindarstellung des entsprechenden Sulfons. Das IR- und NMR-Spektrum ist nur vereinbar mit XIV, so daß dem Thioäther die Struktur XV zukommen muß.



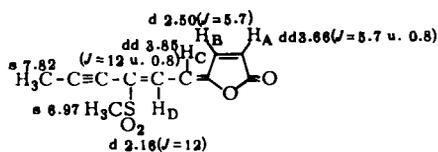
4) F. BOHLMANN, P. HERBST, C. ARNDT, H. SCHÖNOWSKY und H. GLEINIG, Chem. Ber. 94, 3193 [1961].

5) P. CHRISTENSEN, N. A. SÖRENSEN, I. BELL, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, Festschrift Arthur Stoll, S. 545, Birkhäuser, Basel 1957.

Die Wurzeln von *Anthemis rigescens* Willd. enthalten neben bekannten Verbindungen ein sehr schwierig zu trennendes Gemisch mehrerer relativ polarer Substanzen, das auch nach wiederholter Chromatographie nicht vollständig aufgetrennt werden kann. Eine Substanz mit einem UV-Maximum bei 386 μ enthält nach dem IR-Spektrum wiederum einen Butenolid-Ring (1780, 1720, 1105, 1065, 945, 880/cm) sowie eine Dreifachbindung (2240/cm). Die Umsetzung mit Persäure liefert ein Sulfon, das auf $C_{11}H_{10}O_4S$ stimmende Analysenwerte ergibt. Die NMR-Spektren des Thioäthers sowie des Sulfons sind zusammen mit den IR-Spektren und den übrigen Daten nur mit XVI und XVII vereinbar.

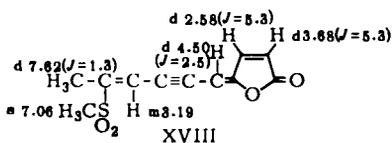


XVI

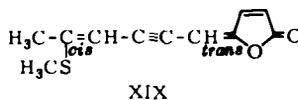


XVII

Die Konfiguration der Doppelbindungen ergibt sich aus den NMR-Signalen. Die Verschiebung für das Proton D im Sulfon erfordert die *cis*-Stellung²⁾. Das Proton C zeigt nur eine sehr kleine Kopplung mit A ($J_{AC} = 0.8$), während bei entsprechenden *cis*-Isomeren eine wesentlich größere Kopplung zu beobachten ist. Das nach Abtrennung von XVI verbleibende Gemisch ergibt schließlich eine kleine Menge X sowie einen weiteren Thioäther, der jedoch nur als Sulfon rein erhalten wird. Die bei 118.5° schmelzenden Kristalle liefern ein IR-Spektrum, das ebenfalls das Vorliegen eines Butenolids erkennen läßt. Das NMR-Spektrum zeigt, daß es sich nicht um ein *cis.trans*-Isomeres von XVII handeln kann. Neben den olefinischen Ringprotonen mit Dubletts bei 2.58 und 3.68 τ ($J = 5.3$) erkennt man ein Dublett bei 4.50 τ ($J = 2.5$) und ein Multipllett bei 3.19 τ neben einem MethylDublett bei 7.62 τ ($J = 1.3$) und einem Singulett bei 7.06 τ (3). Damit müssen dem Sulfon bzw. dem Thioäther die Strukturen XVIII bzw. XIX zukommen.

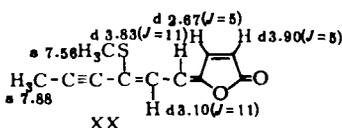


XVIII

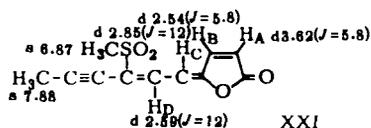


XIX

Aus den Wurzeln von *Anthemis kelwayi* isoliert man neben I, V, VI, VII und X wiederum den Thioäther XVI, der jedoch von einem zweiten Thioäther sehr schwer zu trennen ist. Bei der weitgehend rein erhaltenen Verbindung handelt es sich um das *trans.trans*-Isomere (XX) von XVI, wie das NMR-Spektrum des rein erhaltenen Sulfons (XXI) klar erkennen läßt.



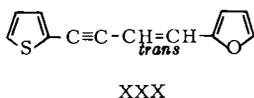
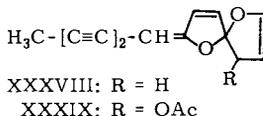
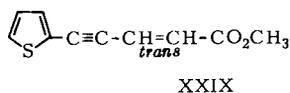
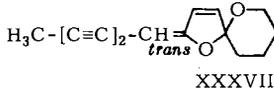
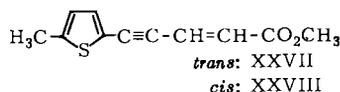
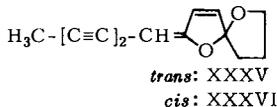
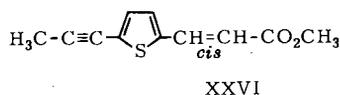
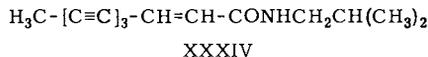
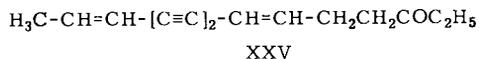
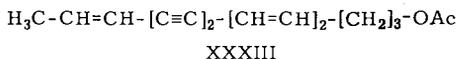
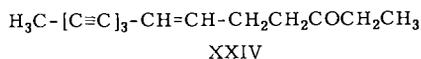
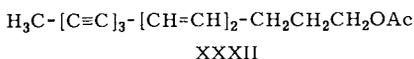
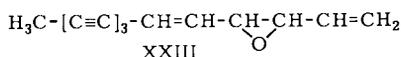
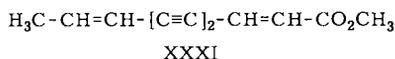
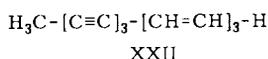
XX



XXI

Die Konfiguration der Doppelbindungen ergibt sich auch hier aus den entsprechenden NMR-Signalen. Die starke Verschiebung des Signals für das Proton C ist nur möglich, wenn es in den direkten Wirkungsbereich der Sulfongruppe gelangt, was nur in der *trans.trans*-Konfiguration der Fall ist. Das Proton D tritt erwartungsgemäß bei etwas höheren Feldstärken in Resonanz als das entsprechende Proton von XVII. Die drei Thioätherlactone dürften biogenetisch aus den Estern IX, VI bzw. V entstehen, obwohl evtl. auch X als Vorstufe in Betracht zu ziehen ist. Da jedoch die Thioätherlactone nur zusammen mit den entsprechenden schwefelhaltigen Estern aufgefunden wurden, ist die erste Annahme wahrscheinlicher.

Außer den hier beschriebenen Acetylenverbindungen haben wir früher aus *Anthemis*-Arten die folgenden Substanzen isoliert:



Während viele Arten ein sehr ähnliches Spektrum an Inhaltsstoffen aufweisen, weichen andere Arten sehr stark davon ab. Die im folgenden aufgeführten Ergebnisse über die aufgefundenen Acetylenverbindungen in den 35 untersuchten Arten lassen es sinnvoll erscheinen, die Gattung zu unterteilen, da die Inhaltsstoffe einiger Arten

eine engere Verwandtschaft mit Nachbargattungen wie *Chrysanthemum*, *Matricaria* und *Achillea* erkennen lassen als mit den Arten der eigenen Gattung. In mehreren Fällen sprechen vorhandene Synonyma für eine Einordnung in andere Gattungen, da die Inhaltsstoffe ebenfalls in diese Richtung weisen.

Untersuchte *Anthemis*-Arten, nach Inhaltsstoffen geordnet *):

I. *Anthemis arvensis* L.: I, III, VI, VII

A. brachycentros F. Gay: I, III, V, IX, X, XXIV, XXV, XXVI

A. cairica Vis.: IV, XXII, XXIV, XXXII

A. carpatica Willd.: I, III, V, XXII, XXIV, XXV, XXXIII

A. chia L.: II, IV, XII, XXIV

A. cinerea Panc.: II, VI

A. cota L.: II, IV, XXII, XXIV

A. cotula L.: II, IV, VII, XXXI

A. cretica: I, III, V

A. kelwayi: I, V, VI, VII, X, XVI, XX

A. macedonica Boiss.: I, VI, VII

A. maritima L.: I, III, VI, VII

A. montana L.: II, III

A. perigrina L.: II, IV, XXIV, XXXII

A. rigescens Willd.: I, III, V, VI, VII, X, XVI, XIX, XX

A. ruthenica Bieb.: I, VII

A. tinctoria L.: I, VI, VII, XV

A. triumfetti DC.: I, VI, VII

A. woronowii: I, VI, VII, IX, XXXII

A. Zyghia: I, VI, X, XXIV

Maruta fuscata: II, IV, XII, XXII, XXIV

M. cotula DC.: I, V, IX, XVI

A. punctata L.: I, IX, X, XVI, XXV, XXVI, XXXV, XXXVII

II. *A. biebersteiniana* C. Koch: XXXVI

(= *Chrysanthemum biebersteinianum* C. A. Mey)

A. caucasica Adam.: XXXV

(= *Chrysanthemum caasicum* DC.)

A. repanda L.: XXX, XXIV, XXXVI, XXXVIII, XXXIX

III. *A. fuscata* Brot.: II, XXIX

A. nobilis L.: I, XXII, XXVII, XXVIII

A. scariosa DC.: I, XXVIII

IV. *A. altissima* L.: II, XXII, XXIV

A. austriaca Jacq.: XXXI

A. mixta L.: I, X, XXII, XXIII, XXXIV

A. muricata Guss.: II, XXII, XXIV

A. saguramica Sosn.: XXII, XXXI

A. tenuifolia Schur.: XXII, XXIII

(= *Achillea Schuri* Sch. Bip.)

* Die typischen Vertreter jeder Gruppe sind unterstrichen.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden im Beckman IR 4 und IR 9 in CCl_4 oder CHCl_3 , die UV-Spektren im Beckman DK 1 in Äther oder Methanol und die NMR-Spektren im Varian HR 100 in CCl_4 oder CDCl_3 mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Für die Chromatographien verwandte man Al_2O_3 (schwach sauer, Akt.-St. II) und eluierte mit Petroläther, dem steigende Mengen Äther zugesetzt wurden. Die zerkleinerten Pflanzenteile wurden jeweils bei Raumtemp. zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) extrahiert und die erhaltenen Extrakte schonend eingedampft. Die Analysen wurden mit ~ 0.5 mg Substanz in unserer Mikroanalytischen Abtlg. unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS mit einem F. & M. Microanalyzer ausgeführt.

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Anthemis brachycentros F. Gay: Der Extrakt aus 1.7 kg Wurzeln ergab nach mehrfacher Chromatographie 100 mg XXVI, 60 mg I, 50 mg III, 20 mg XXV und 10 mg XXIV. Die anschließenden Fraktionen enthielten ca. 30 mg V, 10 mg IX und 5 mg X. Zur völligen Trennung setzte man das Gemisch mit Monoperphthalsäure um. Bei der anschließenden chromatographischen Trennung eluierte man mit Petroläther/Äther (10:1) X und mit 25% Ätherzusatz das Sulfon VIII.

cis.cis-7-Methansulfonyl-decadien-(2.6)-diin-(4.8)-säure-methylester (VIII): Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 58° . UV-Spektrum: λ_{max} 313, 231 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 17500$, 11800). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1740; $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{C}-$ 1620; $-\text{SO}_2-$ 1335/ cm .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (252.3) Ber. C 57.12 H 4.79 Gef. C 56.94 H 4.89

4-[Hexadiin-(2.4)-yliden]-butenolid („Dehydromatricarialacton“ (X): Gelbliche Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 135° . UV-Spektrum: λ_{max} (352), 333, 245.5 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 22700$, 25700, 9500). IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2225; $-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ 1875, 1790, 1752, 1635, 1107, 1063, 942, 878, 830/ cm .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ (160.2) Ber. C 74.97 H 5.03 Gef. C 74.73 H 5.12

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Maruta fuscata: Der Extrakt aus 500 g Wurzeln ergab nach chromatographischer Trennung 5 mg XXII, 4 mg II und 30 mg XXIV. Anschließend eluierte man ca. 5 mg IV und 10 mg XII.

trans.trans-7-Methylmercapto-decadien-(2.6)-diin-(4.8)-säure-methylester (XII): Die nicht völlig rein erhaltene Verbindung mit UV-Maximum bei 360 $\text{m}\mu$ wurde mit Perphthalsäure in das Sulfon übergeführt. Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 99° (XIII). UV-Spektrum: λ_{max} (333), 311 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 28200$, 30200); IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1730; $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{C}-$ 1625; $-\text{SO}_2-$ 1330/ cm .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (252.3) Ber. C 57.12 H 4.79 Gef. C 57.04 H 4.92

cis.trans-9-Methansulfonyl-decadien-(2.8)-diin-(4.6)-säure-methylester (XIV): Der Extrakt aus 1 kg Wurzeln von *Anthemis tinctoria* L. ergab neben den früher isolierten Verbindungen²⁾ im Gemisch mit VI eine kleine Menge XV, die als Sulfon XIV rein isoliert werden konnte. Farblose Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. $119-120^\circ$, λ_{max} 333, 312, 292, 263, 251 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 29000$, 31000, 19000, 30400, 30500); IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210; $-\text{CO}_2\text{R}$ 1730; $trans-\text{CH}=\text{CH}-$ 1625, 960/ cm .

Isolierung der Verbindungen aus Anthemis rigescens Willd.: Der Extrakt aus 2.3 kg Wurzeln ergab nach chromatographischer Auftrennung 150 mg VII, 40 mg I, 15 mg III, 180 mg VI, 45 mg V und 3 mg X. Das anschließend eluierte Gemisch enthielt ca. 6 mg XVI, 4 mg XX und 4 mg XIX, die als Sulfone getrennt werden konnten.

cis.trans-4-[3-Methylmercapto-hexen-(2)-in-(4)-yliden]-butenolid (XVI): Gelbe Nadeln aus Petroläther, Schmp. 67°. UV-Spektrum: λ_{\max} 386 m μ (nach NMR nicht ganz frei von XX); IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2240; $-\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$ 1780, 1720, 1105, 1065, 945, 880/cm.

15 mg XVI wurden in Äther mit *Monoperphthalsäure* 10 Min. zum Sieden erwärmt. Nach Chromatographie erhielt man farblose Kristalle aus $\text{CHCl}_3/\text{Äther}$, Schmp. 175° (XVII). UV-Spektrum (Methanol): λ_{\max} (357), 341 m μ ($\epsilon = 26000, 27900$); IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2250, 2210; $-\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$ 1790, 1760, 1630, 1100, 1065, 880; $-\text{SO}_2-$ 1325/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ (238.3) Ber. C 55.44 H 4.24 Gef. C 55.54 H 4.38

4-[5-Methansulfonyl-hexen-(4)-in-(2)-yliden]-butenolid (XVIII): Gelbliche Kristalle aus Äther, Schmp. 118.5°. UV-Spektrum (Methanol): λ_{\max} 337, 235 m μ ($\epsilon = 29200, 14200$); IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2200; $-\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$ 1795, 1770, 1105, 1065; $-\text{SO}_2-$ 1320/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ (238.3) Ber. C 55.44 H 4.24 Gef. C 55.24 H 4.36

Isolierung der Inhaltsstoffe aus Anthemis kelwayi: Der Extrakt aus 1.3 kg Wurzeln ergab nach mehrfacher Chromatographie 120 mg VII, 30 mg I, 150 mg V und 10 mg VI. Die polaren Anteile enthielten ca. 30 mg XVI, 5 mg XX und 5 mg X.

trans.trans-4-[3-Methylmercapto-hexen-(2)-in-(4)-yliden]-butenolid (XX): Gelbe Blättchen aus Petroläther, Schmp. 102°. UV-Spektrum: λ_{\max} 389 m μ ($\epsilon = 36200$) (enthält nach dem NMR-Spektrum noch geringe Mengen XVI und X). 5 mg XX überführte man wie oben in das *Sulfon XXI*, gelbliche Kristalle aus Äther, Schmp. 143°. UV-Spektrum (Methanol): λ_{\max} : (357), 345, 241 m μ ($\epsilon = 30400, 31100, 5200$); IR-Spektrum: $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2220; $-\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$ 1790, 1755, 1625, 1100, 1065, 882; $-\text{SO}_2-$ 1320/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ (238.3) Ber. C 55.44 H 4.24 Gef. C 55.62 H 4.35