

Ferdinand Bohlmann und Käthe-Marie Kleine

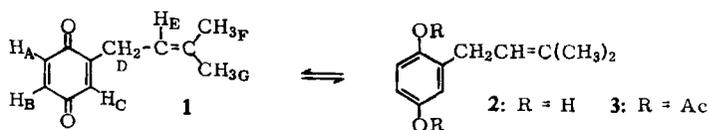
## Über ein neues Chinon aus höheren Pflanzen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

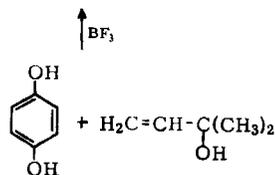
(Eingegangen am 30. August 1965)

Aus den oberirdischen Teilen von *Phagnalon saxitale* Cass. läßt sich ein Chinon isolieren, dessen Struktur geklärt und durch Synthese sichergestellt wird.

Bei der Untersuchung der Inhaltsstoffe von *Phagnalon saxitale* Cass. (Fam. *Compositae*, Tribus *Inuleae*) haben wir eine relativ unpolare Substanz isoliert, die im IR-Spektrum neben einer Carbonylbande bei 1665/cm eine aufgespaltene Bande bei ca. 3300/cm aufweist, so daß evtl. eine Verbindung mit einem Acetylenwasserstoff vorliegen könnte, obwohl bisher keine derartigen Substanzen bekannt sind, die im IR-Spektrum eine aufgespaltene Bande bei 3300/cm besitzen. Das NMR-Spektrum zeigt sofort, daß kein freier Acetylenwasserstoff vorliegen kann, entsprechend ist auch keine oxydative Dimerisierung möglich. Das UV-Spektrum zeigt Maxima bei 315 und 243 m $\mu$  und deutet darauf hin, daß kein einfaches ungesättigtes Keton vorliegen kann. Das Massenspektrum und die Elementaranalyse ergeben die Summenformel C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Durch Reduktion oder Hydrierung mit Lindlar-Katalysator erhält man farblose Kristalle, die mit Acetanhydrid ein Diacetat ergeben. Das NMR-Spektrum des Diacetats läßt erkennen, daß es sich um Enolacetatgruppen handelt. Alle gefundenen Daten sind am besten mit der Struktur des Chinons **1** vereinbar. Entsprechend führt der Ozonabbau zu Aceton und das Reduktionsprodukt läßt sich leicht zu **1** zurückoxydieren.

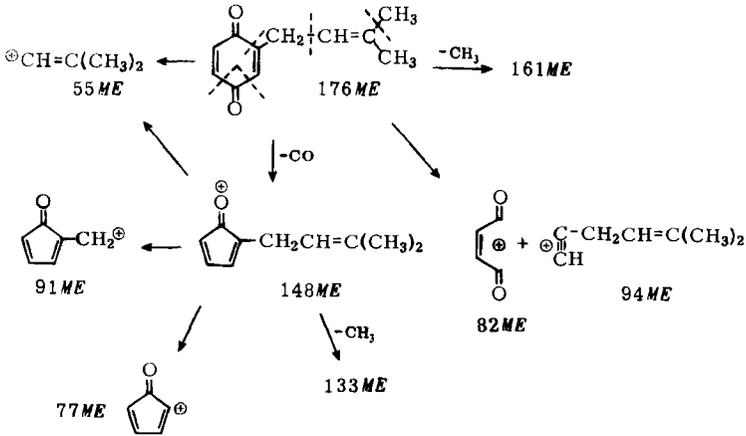


H <sub>A</sub>	s	3.30 $\tau$
H <sub>B</sub>	d	3.33 $\tau$ ( $J_{BC} = 1.0$ )
H <sub>C</sub>	dt	3.53 $\tau$ ( $J_{BC} = 1.0$ ; $J_{CD} = 1.5$ )
H <sub>D</sub>	dm	6.91 $\tau$ ( $J_{DE} = 7.4$ ; $J_{CD} = 1.5$ ; $J_{DF}$ u. $J_{DG} \sim 0.5$ )
H <sub>E</sub>	tm	4.85 $\tau$ ( $J_{DE} = 7.4$ ; $J_{EF} = 1.4$ ; $J_{EG} \sim 1.2$ )
H <sub>F</sub>	d	8.23 $\tau$ ( $J_{EF} = 1.4$ )
H <sub>G</sub>	s	(verbreitert) 8.32 $\tau$



Durch mehrere „long-range“-Kopplungen ist die völlige Auflösung einiger Signale nicht möglich. So ist das Signal für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe besonders kompliziert, da offenbar die beiden Methylgruppen mit etwas unterschiedlicher Kopplungskonstante mit den Methylenprotonen koppeln. Der gleiche Effekt ist beim Methinproton in der Seitenkette zu beobachten, während die Situation der Chinonprotonen klar ist; die beiden 1,3-ständigen Protonen koppeln wie bei Dienenen mit 1.0 Hz. Bemerkenswert ist die beträchtliche Verschiebung der NMR-Signale im Spektrum von **2** gegenüber denen von **1**.

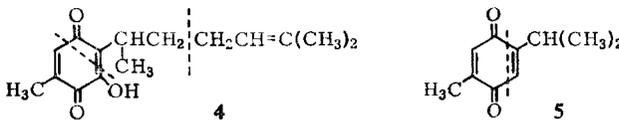
Das Massenspektrum zeigt einige gut zuzuordnende Spaltstücke:



Neben dem Molpeak sind die Peaks bei 161 ME, der sich auch noch durch einen metastabilen Peak bei 147.5 ME zu erkennen gibt, bei 148 und 94 ME die intensivsten.

Durch Synthese wird die Struktur **1** endgültig gesichert. Ausgehend von Hydrochinon erhält man in Analogie zur Vitamin K-Synthese<sup>1)</sup> mit 2-Methyl-buten-(3)-ol-(2) und Borfluorid-Ätherat das Hydrochinon-Derivat **2**, das nach Dehydrierung das Chinon **1** liefert.

**1** ist also ein Chinon mit einer Dimethylallyl-Seitenkette, die zweifellos biogenetisch aus  $\gamma$ , $\gamma$ -Dimethyl-allylpyrophosphat entsteht. Das entsprechende Hydrochinon-Derivat **2** kommt ebenfalls in der gleichen Pflanze vor. Es dürfte von Interesse sein, ob diesen Verbindungen pflanzenphysiologische Bedeutung zukommt. Bei Compositen ist bisher an einfachen Chinonderivaten nur das Perezon (**4**) isoliert worden<sup>2)</sup>,



<sup>1)</sup> O. Isler und K. Doebel, *Helv. chim. Acta* **37**, 225 (1954).

<sup>2)</sup> D. A. Archer und R. H. Thomson, *Chem. Comm.* [London] **1965**, 354.

das jedoch offenbar aus drei Isopreneinheiten aufgebaut wird. Aus zwei derartigen Bausteinen dürfte das bei Umbelliferen<sup>2)</sup> mehrfach gefundene Thymochinon (5) gebildet werden, so daß 1 einen neuen Typ darstellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden im Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl<sub>4</sub> oder CHCl<sub>3</sub> im Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl<sub>4</sub> oder CDCl<sub>3</sub> im Varian A 60 mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Für die Chromatographien verwandte man Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (schwach sauer, Akt.-St. II). Das mit dem Atlas CH 4-Gerät aufgenommene Massenspektrum verdanken wir Herrn Dr. G. Schulz, Schering AG, und die Analysen unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

*Isolierung des [ $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-allyl]-*p*-benzoquinons (1):* 4.1 kg oberirdische Teile von *Phagnalon saxitale* Cass. wurden frisch zerkleinert zweimal mit Äther/Petroläther (1:2) extrahiert. Der durch Eindampfen i. Vak. erhaltene Rückstand wurde in Petroläther/Benzol an 300 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grob chromatographiert. Aus den Eluaten mit Petroläther/Äther (50:1) erhielt man nach Rechromatographie 1.5 g gelbe Kristalle aus Petroläther, Schmp. 30.5°.

UV:  $\lambda_{\max}$  = 440, 315, 243 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 33, 742, 19200).

IR: 3320, 3280, 1665, 1603, 1300, 903/cm.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (176.2) Ber. C 74.98 H 6.94 Gef. C 75.18 7.06

*[ $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-allyl]-hydrochinon (2):* 70 mg 1 in 15 ccm Petroläther hydrierte man mit 50 mg Lindlar-Katalysator bis zur Aufnahme von einem Mol-Äquiv. Wasserstoff. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde eingedampft und der Rückstand aus CCl<sub>4</sub> umkristallisiert; farblose Kristalle, Schmp. 102°, Ausb. 92%. Die gleiche Substanz erhielt man in den Chromatographie-Fractionen mit Äther/Petroläther (1:1), Ausb. 70 mg.

UV:  $\lambda_{\max}$  = 209, 295 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 11800, 4100).

IR: —OH 3630/cm.

NMR: —CH<sub>3</sub> breites s 7.70  $\tau$  (6); —CH<sub>2</sub>— d 6.21  $\tau$  (2) ( $J$  = 7); —CH=C $\langle$  t 4.22  $\tau$  (1) ( $J$  = 7); arom. H s 2.81  $\tau$  (3); —OH s 4.59  $\tau$  und 4.71  $\tau$  (2).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (178.2) Ber. C 74.14 H 7.92 Gef. C 73.47 H 7.82

*Diacetat (3):* 50 mg 2 erwärmte man in 5 ccm Acetanhydrid 1 Stde. auf 100°. Nach Abdestillieren des Anhydrids chromatographierte man den Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und eluierte mit Äther/Petroläther (1:4) 3 als farbloses Öl, Ausb. 80%.

UV:  $\lambda_{\max}$  = 209.5 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 16700).

IR: —OCOCH<sub>3</sub> 1780/cm.

NMR: Arom. H s 3.11  $\tau$  (3); —CH=C $\langle$  t 4.83  $\tau$  (1) ( $J$  = 7); —CH<sub>2</sub>— d 6.82  $\tau$  (2) ( $J$  = 7); —OCOCH<sub>3</sub> s 7.82 und 7.84  $\tau$  (6); —CH<sub>3</sub> d 8.25  $\tau$  (3) ( $J$  = 1) und s 8.33  $\tau$  (3).

*Ozonisierung von 1:* 30 mg 1 in 5 ccm Essigester wurden bei 20° mit drei Mol-Äquiv. Ozon umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhitzte man das Ozonid mit Wasser und Zinkstaub. Das abdestillierende Wasser gab mit Dinitrophenylhydrazin ein Hydrazon, das mit Aceton-dinitrophenylhydrazon identisch war.

*Synthese von 1*: 2.2 g *Hydrochinon* in 10 ccm absol. Dioxan und 0.5 ccm *Borfluorid-Ätherat* versetzte man unter Rühren bei 50° mit 0.86 g *2-Methyl-buten-(3)-ol-(2)* in 3 ccm absol. Dioxan, rührte 40 Min. bei 50°, nahm dann in Äther auf und wusch mehrfach mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach Eindampfen der Ätherphase erhielt man aus CCl<sub>4</sub> farblose Kristalle, die mit **2** identisch waren, Ausb. 60%.

500 mg **2** in 20 ccm Äther schüttelte man mit frisch gefälltem *Silberoxyd* und chromatographierte das Reaktionsprodukt an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mit Petroläther/Äther (50:1) eluierte man **1**, das aus Petroläther kristallisierte, Schmp. 30°, Ausb. 57%. Die Substanz war in allen Eigenschaften (UV-, NMR- und IR-Spektrum sowie Misch-Schmp.) identisch mit dem Naturstoff. [419/65]